

Entwicklung eines detaillierten Modells zur prozessbasierten Simulation der Nitrifikation in Gewässern und Einbindung in ein hydrodynamisches Gewässergütemodell

Von der
Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktoringenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Thi Thu Huyen LE
aus Vietnam

Eingereicht am: 23. Mai 2014
Disputation am: 01. August 2014

Berichterstatter: Prof. Dr. Otto Richter
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Joachim Fettig
Prüfer: PD Dr. Michael Rode
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Wistuba

2014

Meinen Eltern in großer Dankbarkeit gewidmet
Kính tặng ba mẹ kính yêu của con với lòng biết ơn vô hạn

Danksagung

Die Dissertation erfolgte während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Abteilung Hydrologie, Wasserwirtschaft und Gewässerschutz am Leichtweiß-Institut für Wasserbau in enger Kooperation mit dem Institut für Geoökologie der Technischen Universität Braunschweig. Dafür bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Vorgesetzten, allen Kolleginnen, Kollegen, Hiwis und Bachelor- und Masterstudenten, die mich während dieser Zeit unterstützten.

Mein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Otto Richter und Herrn Prof. Dr.-Ing. Joachim Fettig, die mich während der Arbeit intensiv begleiteten und mir bei Fragen und Problemen stets geholfen haben. Danke für die Betreuung und die zahlreichen Gespräche in Deutschland und in Vietnam.

Für die Hilfe und Unterstützung meiner Kolleginnen, Kollegen und Freunde bedanke ich mich sehr, insbesondere bei Volker Pick, Dr. Andreas Koch, Marlene Gelleszun, Phillip Kreye, Hoàng Mỹ Linh, Nguyễn Công Vũ, Dr. Nguyễn Hoàng Anh und Nguyễn Khôi Nguyễn. Ein besonderes Dankeschön geht an mein Projektteam, Malte Lorenz und Karen Prilop, die mich stets unterstützten und schon mal für mich ihre eigene Arbeit liegen lassen haben. Es war und ist mir eine Ehre und Freude, mit Euch zusammenarbeiten zu dürfen. Karen Prilop danke ich auch für das Korrekturlesen.

Meiner Familie schulde ich mehr als nur einen Dank. Ich bin meiner Mutter für immer sehr dankbar, dass sie ihr Vertrauen in mich gesetzt hat und mir den Weg ins Ausland ermöglicht hat, auch wenn dies mit hohem Risiko verbunden war. Ohne sie wäre es mir nicht möglich gewesen, meinen jetzigen Lebensabschnitt zu erreichen. Meinem Vater, meinen beiden Schwestern und meinem Neffen danke ich für die Liebe und die Unterstützung. Herrn Dr. Benedikt Meon danke ich sehr für das Korrekturlesen. Ein liebster Dank geht an meinen Ehemann, der mich im Leben stets liebevoll begleitet und mich immer unterstützt. Danke für sein Vertrauen und seine Geduld.

Kurzfassung

Stickstoff ist ein essentiell wichtiger Nährstoff für alle Organismen und kann im Gewässer in unterschiedlichen Verbindungen vorliegen: als organischer gebundener Stickstoff, Ammonium, Nitrit, Nitrat und elementarer Stickstoff. Das vorhandene Ammonium wird durch die Nitrifikation in Nitrit und weiter in Nitrat oxidiert. Nitrat kann anschließend durch die Denitrifikation zu Stickstoffgas reduziert werden. Dadurch wird Stickstoff aus dem Gewässer entfernt. Nitrifikation ist ein Zweistufenprozess, der unter geeigneten Bedingungen durch zwei unterschiedliche chemolithotrophe Bakterien hervorgerufen wird. Geeignete Bedingungen sind vor allem ausreichend vorhandener Sauerstoff und geeignete pH-Werte für das Wachstum der Bakterien. Wenn eine der Bedingungen nicht gegeben ist, wird die Nitrifikation gehemmt und kann nicht vollständig stattfinden. Diese Konstellation kann zu hohen Gehalten an Nitrit bzw. Ammoniak im Gewässer führen und sich toxisch auf die Fauna des Gewässers auswirken. Heute werden zunehmend hydrodynamische Gewässergütemodelle eingesetzt, um die Auswirkungen von geplanten Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässergüte zu prognostizieren. Viele vorhandene Gewässergütemodelle betrachten die Nitrifikation vereinfacht als einstufigen Prozess, in dem Ammonium direkt zu Nitrat umgewandelt wird. Die getrennte Oxidation von Ammonium zu Nitrit und weiter zu Nitrat wird vernachlässigt, ebenso die Abhängigkeit der Nitrifikation von der Bakterienanzahl, dem pH-Wert und der Substratverfügbarkeit. Ein Modell, das sowohl die beiden Bakteriengruppen, ihre Substrate als auch deren Abhängigkeit simulieren kann, existiert bis jetzt nicht. Hier setzt diese Arbeit an.

Ziel dieser Arbeit war es, am Beispiel des Tay Ninh Flusses in Vietnam die Hemmung der Nitrifikation zunächst experimentell zu untersuchen, darauf aufbauend umfassende Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation zu entwickeln und diese an die Versuchsergebnisse anzupassen. Im Anschluss waren die Prozessgleichungen in ein renommiertes vorhandenes Gewässergütemodell zu integrieren. Mit dem Modell waren die Wasserqualität und die Hemmung entlang des Hauptgewässers aussagekräftig als Zeitreihe zu simulieren und zu bewerten.

In der Arbeit wurde zunächst die Nitrifikation des Tay Ninh Flusses näher untersucht. Es wurde eine Hemmung der Ammoniumoxidation festgestellt, die auf die niedrigen pH-Werte des Flusses zurückzuführen war. Dahingegen war die Nitritoxidation kaum gehemmt. Die nitritoxidierenden Bakterien waren offensichtlich besser an den geringen pH-Wert adaptiert als die ammoniumoxidierenden Bakterien. Um den pH-Einfluss auf die Nitrifikation des Tay Ninh Flusses genauer zu quantifizieren, wurde ein Nitrifikationsversuch durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten eine komplette Hemmung der Ammoniumoxidation bei einem pH-Wert von 5. Das Optimum der Ammoniumoxidation lag ca. bei pH 7,5. Die Nitritoxidation erreichte ihr Optimum bei einem pH-Wert von ca. 7,0. Anschließend wurde ein detailliertes mathematisches Modell mit dem Namen DYSIN zur umfassenden prozessbasierten Simulation der Nitrifikation von Gewässern entwickelt. Das Modell enthält fünf miteinander verknüpfte Differentialgleichungen, die von der Autorin aus vorhandenen und fachlich überzeugenden Ansätzen erstellt wurden. Mit Hilfe des oben beschriebenen Experiments wurde DYSIN verifiziert, der in-situ-Nitrifikationsversuch konnte sehr gut nachgebildet werden. Zusätzliche Sensitivitätsanalysen bestätigten, dass DYSIN eine detaillierte Simulation der Nitrifikation in Abhängigkeit von dem pH-Wert, der Substratverfügbarkeit und den Bakterien ermöglicht. Die Prozessgleichungen von DYSIN wurden anschließend in das Gewässergütemodell CE-QUAL-W2 implementiert. Die aus dem in-situ-Versuch ermittelten Modellparameter von DYSIN wurden in CE-QUAL-W2 übernommen. Die erhaltenen guten Simulationsergebnisse deuten auf die Fähigkeit des erweiterten CE-QUAL-W2 hin, aussagekräftigere Prognosen als mit dem alten Modell zu liefern. Das erweiterte CE-QUAL-W2 kann grundsätzlich an allen Gewässern eingesetzt werden. DYSIN kann auch in andere hydrodynamische Gewässergütemodelle eingebaut werden.

Abstract

Nitrogen is an essential nutrient for all organisms. It can be found in different forms in water: organic nitrogen, ammonium, nitrite, nitrate and elementary nitrogen. Ammonium, already existing in water, is oxidized to nitrite, and then further to nitrate. Nitrate can thereafter be reduced to gaseous nitrogen via the denitrification. Thereby nitrogen will be removed from the water body. Nitrification is a two-step process, which is induced under appropriate conditions by two groups of chemolithotrophic bacteria. Appropriate conditions are above all sufficiently available dissolved oxygen and appropriate pH-values for bacterial growth. Should any of the conditions be missing, the nitrification process will be inhibited and not be completed, which causes high nitrite and ammonia concentration in water body, which in turn has a toxic impact on the fauna in the water body. Nowadays, hydrodynamic water quality models are increasingly used to predict the impact of the planned measures on water quality improvement. In many of the already existing models, the two-step nitrification is simplified to a one-step process, where ammonium is directly converted to nitrate. The separate oxidation of ammonium to nitrite and further to nitrate is omitted. The dependency of the nitrification on the amount of bacteria, as well as on the pH-value and the availability of substrate are also not taken into account. A model which is capable of simulating the two bacteria groups, their substrate (ammonium and nitrite) and their mutual dependency is presently not available.

The objective of the dissertation was firstly to investigate the nitrification inhibition of the Tay Ninh river by means of an experiment. After that detailed process equations to simulate the nitrification were developed and fitted to the results of the experiment. These equations were integrated into a well-known water quality model which was then used to produce and evaluate a time series that describes the water quality and the nitrification inhibition along the main water body.

In the dissertation, the nitrification in the Tay Ninh river in Vietnam was firstly examined in detail by means of monitoring. An inhibition of the ammonium oxidation process was observed, which could be due to the low pH of the river. On the contrary, the nitrite oxidation was only minimally inhibited, which indicates that the nitrite oxidizers can adapt better to the low pH than the ammonium oxidizers. In order to better quantify the impact of pH on the nitrification process in Tay Ninh river, a nitrification experiment was carried out. The results showed a complete inhibition of ammonium oxidation at pH 5.0. The maximal rate of the ammonium oxidization was found around pH 7.5. The nitrite oxidation reached its maximum at pH around 7.0. After that, a detailed and process-based mathematical model named DYSIN (dynamic simulation of nitrification) was developed to comprehensively simulate the nitrification in water bodies. The model contains five coupled differential equations which were developed by the author based on available plausible equations. The DYSIN model was verified using data obtained from the experiment mentioned above and could very well reproduce the in-situ nitrification experiment. Further sensitivity analyses confirmed that DYSIN is capable of a detailed simulation of the nitrification, depending on pH, substrate and bacteria. The process equations of DYSIN were then implemented in the well-known model CE-QUAL-W2. The model parameters obtained from the in-situ experiments of DYSIN were also taken over into CE-QUAL-W2. The extended model gave more realistic simulation results, which indicates that it can be used to provide more accurate prognoses than what the old version could give. In principle, the extended model can be applied to all water bodies. DYSIN can also be implemented in other hydrodynamic water quality models.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Veranlassung.....	1
1.2	Zielsetzung und Methodik	2
2	Stand des Wissens zu Stickstoff im Gewässer und Faktoren zur Beeinflussung der Nitrifikation	4
2.1	Stickstoff im Gewässer	4
2.1.1	Stickstoffverbindungen und Eintragspfade.....	4
2.1.2	Stickstoffkreislauf.....	5
2.1.3	Nitrifikation	7
2.1.4	Nitratatmung.....	10
2.2	Einflussfaktoren auf die Nitrifikation	12
2.2.1	Wassertemperatur	13
2.2.2	Sauerstoff.....	13
2.2.3	pH-Wert.....	14
2.2.4	Andere Faktoren	16
2.2.5	Zusammenfassende Bewertung	18
3	Stand des Wissens zu Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation.....	19
3.1	Simulation des Einflusses der Wassertemperatur	19
3.2	Simulation des Einflusses des Sauerstoffs und der Substratkonzentrationen	22
3.3	Simulation des Einflusses des pH-Wertes	23
3.4	Vergleichende Bewertung der in der Literatur vorhandenen Prozessgleichungen zur Simulation der gesamten Nitrifikation	29
3.4.1	Ansätze in der Fachliteratur.....	29
3.4.2	Gleichungen in den vorhandenen Modellen	31
4	Untersuchungsgebiet und Bewertung der vorhandenen Gewässergüte	39
4.1	Untersuchungsgebiet.....	39
4.1.1	Allgemeine Beschreibung.....	39
4.1.2	Nutzungen und Belastungen	40
4.2	Datenmonitoring	43
4.3	Bewertung der Hydrologie und Wasserwirtschaft	45
4.4	Bewertung der Gewässergüte des Flusses	47
4.5	Bewertung der Nitrifikation im Tay Ninh Fluss	56
5	Anwendung eines hydrodynamischen Gewässergütemodells zur Simulation der Gewässergüte des Tay Ninh Flusses	58
5.1	Modellbeschreibung.....	58

5.2	Modellaufbau und Datenaufbereitung	63
5.3	Statistische Bewertung.....	69
5.4	Modellergebnisse	70
5.4.1	Wasserstand und Abfluss.....	70
5.4.2	Wassertemperatur	73
5.4.3	Biologischer Sauerstoffbedarf	74
5.4.4	Gesamtposphor und Phosphat	75
5.4.5	Gesamtstickstoff, organischer Stickstoff, Ammonium und Nitrat.....	76
5.5	Zusammenfassende Bewertung der Anwendung des Modelles CE-QUAL-W2 in der gegenwärtigen Version.....	79
6	Experimentelle Untersuchung der Nitrifikationsrate und Entwicklung eines Prozessmodells zur Simulation der Nitrifikation	81
6.1	Versuchsaufbau der experimentelle Untersuchung.....	81
6.2	Ergebnisse und Bewertungen des Versuches.....	84
6.3	Entwicklung eines Modells DYSIN zur Simulation der Nitrifikation	90
6.3.1	Prozessgleichungen	90
6.3.2	Ansätze zur Simulation des pH-Einflusses.....	95
6.4	Simulation des Nitrifikationsversuches mit eigenem Modell DYSIN	99
6.4.1	Numerische Methode.....	99
6.4.2	Schätzung der Modellparameter	101
6.4.3	Ergebnisse.....	103
6.5	Sensitivitätsanalyse	110
6.5.1	Sensitivitätsanalyse der Optimierung der Ammoniumssimulation	110
6.5.2	Sensitivitätsanalyse der Optimierung der Nitrit- und Nitratsimulation	112
7	Einbindung von DYSIN in das Gewässergütemodell CE-QUAL-W2 zur detaillierten Nachbildung der Nitrifikation.....	116
8	Anwendung des erweiterten Gewässergütemodells CE-QUAL-W2 und Diskussion der Ergebnisse	120
8.1	Simulation des gegenwärtigen Zustandes des Tay Ninh Flusses im Hinblick auf die Nitrifikation.....	120
8.2	Szenarien.....	126
8.2.1	Szenario 1: Änderung des pH-Wertes ohne Änderung der Bakterienkonzentration	126
8.2.2	Szenario 2: Änderung des pH-Wertes und der Bakterienkonzentration	128
9	Zusammenfassung und Ausblick	132
10	Literaturverzeichnis.....	136
A.	Anhang	144

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Vorgehen bei der Modellierung der Nitrifikation auf Experimentskala und Flussskala	3
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Stickstoffhaushaltes im Fließgewässer (verändert nach Klotz und Stein, 2011 und Müller, 2013).	5
Abbildung 2.2: Relative Anteile von Ammonium/Ammoniak (a) und salpetriger Säure/Nitrit (b) in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur.	6
Abbildung 2.3: Pfade des Stickstoffkreislaufs.	12
Abbildung 2.4: Einfluss der Wassertemperatur auf AOB (a) und auf NOB (b) (Grunditz und Dalhammar, 2001).	13
Abbildung 2.5: Einfluss des Sauerstoffs (a:), Einfluss des pH-Wertes (b) auf AOB (ka) und NOB (kn) (Bae <i>et al.</i> , 2002).	14
Abbildung 2.6: Einfluss des pH-Wertes auf AOB (a) und auf NOB (b) (Grunditz und Dalhammar, 2001).	15
Abbildung 2.7: Einfluss des pH-Wertes auf NOB nach Jiménez <i>et al.</i> (2011) (a) und auf AOB nach van Hulle <i>et al.</i> (2007) (b); OUR: oxygen uptake rate (%).	15
Abbildung 2.8: Die Hemmwirkung von NH ₃ und HNO ₂ auf die Nitrifikation in Abhängigkeit vom pH-Wert (Rheinheimer <i>et al.</i> , 1988).	16
Abbildung 3.1 (a): Einflussfaktor der Wassertemperatur, Erläuterungen zu Nummern der Kurven sind in der Tabelle 3.1 zu finden; (b): Einflussfaktor nach Rathowsky-Modell (Zwietering <i>et al.</i> , 1991) und Thornton und Lessem (1978).	20
Abbildung 3.2: Relative Wachstumsrate als Funktion von Sauerstoff (a), Ammonium (b) und Nitrit (c).	23
Abbildung 3.3: Einflussfaktoren der pH-Werte.	24
Abbildung 3.4: Darstellung des Ansatzes von Park <i>et al.</i> (2007).	27
Abbildung 3.5: Berechnung des pH-Einflussfaktors für AOB nach dem Park-Ansatz (Gleichung 3.2). Die eingetragenen Punkte sind die gemessenen Daten aus den entsprechenden Literaturquellen.	28
Abbildung 3.6: Berechnung des pH-Einflussfaktors für NOB nach dem Park-Ansatz (3.2). Die eingetragenen Punkte sind die gemessenen Daten aus den entsprechenden Literaturquellen.	28
Abbildung 4.1: Untersuchungsgebiet des Tay Ninh Flusses (Quelle der linken Karte: http://www.transasien.org/pages/vietnam/topographische-karte.php).	39
Abbildung 4.2: Klimadiagramm der Tay Ninh Station für Durchschnittswerte der Jahre 2005-2010. Aufgetragen sind die mittlere Temperatur als Linie, die Verdunstung und die Niederschläge als Balken.	40
Abbildung 4.3: Räumliche Verteilung der Landnutzung und Firmen im Tay Ninh Einzugsgebiet.	41
Abbildung 4.4: Verteilung der Landnutzung und Firmen im Tay Ninh Einzugsgebiet.	41
Abbildung 4.5: Fläche zur Versickerung von Abwasser (links) und Abwasserteich zur Zwischenspeicherung von Abwasser (rechts): die Fotos wurden auf dem Gelände der Firma Thanh Vinh gemacht, die Tapiokastärke produziert.	42
Abbildung 4.6: Messstationen und Übersicht über die Landnutzung und die ansässigen Betriebe in den Teileinzugsgebieten.	44
Abbildung 4.7: Hochwasser (a) und Niedrigwasser (b) im Tay Ninh Einzugsgebiet, gleiche Stelle.	46

Abbildung 4.8: Abflusskurven der Pegel Cau Suoi Nuc, Cau Gio und Cau Noi.	46
Abbildung 4.9: Wassertemperatur des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010.	47
Abbildung 4.10: BSB ₅ - und CSB-Werte im Tay Ninh Fluss, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.	48
Abbildung 4.11: Lage der Firmen (rote Punkte), der Monitoringstationen (schwarze Punkte) und der Bodenuntersuchungsstellen (grüne Punkte) im Tay Ninh Einzugsgebiet.	49
Abbildung 4.12: Ammonium- und Nitratgehalt des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.	50
Abbildung 4.13: Ammonium-, Nitrit- und Nitratgehalt des Tay Ninh Flusses im Jahr 2013, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.	51
Abbildung 4.14: pH-Werte des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.	54
Abbildung 4.15: Säurekapazität ($K_{S4,3}$) und Basekapazität ($K_{B8,2}$) des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 2013, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.	55
Abbildung 4.16: Sauerstoff des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.	56
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Quellen und Senken in der Simulation von Ammonium (a) und Nitrat (b) im CE-QUAL-W2, blaue Pfeile: Quellen, rote Pfeile: Senken (aufbereitet aus Cole und Wells, 2011).	60
Abbildung 5.2: Übersicht der Aufteilung des Tay Ninh-Flusses in Segmente von Oberstrom (Segment 2) nach Unterstrom (Segment 65) mit den Zuflüssen (blaue Pfeile) und den punktuellen Einleitungen der Firmen (rote Pfeile). Die Abkürzungen der Zuflüsse sind im Kapitel 4.4 zu finden.	64
Abbildung 5.3: Korrelation der Wasserstände der Station Cau Moi für die Regenzeit (links) und alle Zeiten (rechts).	67
Abbildung 5.4: Korrelation der Wasserstände der Station Cau Moi und Cau Noi für die Regenzeit (links) und alle Zeiten (rechts).	68
Abbildung 5.5: Wasserstand und Abfluss Cau Gio (links) und Cau Noi (rechts).	71
Abbildung 5.6: Wasserstand Cau Sat (links) und Cau Moi (rechts).	72
Abbildung 5.7: Wassertemperatur Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).	74
Abbildung 5.8: BSB an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).	75
Abbildung 5.9: Gehalt an Gesamtphosphor und Phosphat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).	76
Abbildung 5.10: Gehalt an Gesamtstickstoff und organischem Stickstoff an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).	77
Abbildung 5.11: Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).	78
Abbildung 5.12: Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).	79
Abbildung 6.1: Hauptversuch zur Nitrifikation im Juli 2013.	82

Abbildung 6.2: Hauptversuch im Juli 2013: Verlauf der Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen in den unterschiedlichen Bechergläsern über die Zeit.	85
Abbildung 6.3: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Stickstoffspezies bei verschiedenen pH-Werten; Hauptversuch im Juli 2013.....	87
Abbildung 6.4: Änderungsrate (mg oxidiert Stickstoff pro Tag) für verschiedene Zeitpunkte (Tage) und pH-Werte (a) AOB (b) NOB; Hauptversuch im Juli 2013.....	88
Abbildung 6.5: (a): maximale Änderungsrate (mg oxidiert Stickstoff pro Liter pro Tag) für AOB und NOB; (b): relative Einflussfaktoren im Hauptversuch im Juli 2013.....	89
Abbildung 6.6: Struktur des neuen konzeptuellen Prozessmodells für die Nitrifikation.	92
Abbildung 6.7: Ansatz nach Thornton und Lessem (1978).....	98
Abbildung 6.8: Ergebnisse der Versuchssimulation nach Thornton und Lessem (1978).	105
Abbildung 6.9: Ergebnisse der Versuchssimulation nach Park <i>et al.</i> (2007).	106
Abbildung 6.10: Einflussfaktoren der pH-Werte für AOB (a) und NOB (b) nach Park <i>et al.</i> (2007) und Thornton und Lessem (1978).....	108
Abbildung 6.11: Einflussfaktoren für Ammonium und Nitrit während der Versuchsdauer nach Thornton und Lessem (1978).	109
Abbildung 6.12: Einflussfaktoren des pH-Wertes für NOB nach Thornton und Lessem (1978) und Park <i>et al.</i> (2007).....	115
Abbildung 7.1: vorhandenes Kompartimentschema von Ammonium und Nitrat/Nitrit im originalen Modell CE-QUAL-W2.	116
Abbildung 7.2: Weiterentwickeltes Kompartimentschema von Ammonium und von Nitrat/Nitrit im Gewässer.	117
Abbildung 8.1: Temperatureinflussfaktor ($T_{min} = 5$; Anteil des Abbau bei $T_{min} = 0,1$; $T_{max} = 30$; Anteil des Abbau bei $T_{max} = 0,99$) und Sauerstoffeinflussfaktor ($k_{sDO} = 0,5$ mg/L).	120
Abbildung 8.2: Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen und alten Modell.	122
Abbildung 8.3: Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.....	123
Abbildung 8.4: Gehalt an Nitrit (links) und AOB (rechts) an der Station Cau Moi mit dem neuen Modell.	125
Abbildung 8.5: (Szenario 1) Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben link), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.....	126
Abbildung 8.6: (Szenario 1) Gehalt an Nitrit (links) und AOB (rechts) an der Station Cau Moi mit dem neuen Modell.....	127
Abbildung 8.7: (Szenario 1) Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.....	128
Abbildung 8.8: (Szenario 2) Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben link), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten link) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.	129
Abbildung 8.9: (Szenario 2) Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben link), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten link) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.	130
Abbildung 8.10: (Szenario 2) Gehalt an Nitrit (link) und AOB (recht) an der Station Cau Moi mit dem neuen Modell.	131

Abbildung A.1: gemessener Gesamtposphor und gelöster Phosphat am Tay Ninh Fluss Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010.....	144
Abbildung A.2: gemessener Gesamteisengehalt am Tay Ninh Fluss Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010 und im Jahr 2013.....	144
Abbildung A.3: Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und dem Ammoniumgehalt Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010 und vom 21.01.2013 bis zum 25.01.2013, vom 05.03.2013 bis zum 09.03.2013 und vom 04.07.2013 bis zum 22.07.2013	145
Abbildung A.4: Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von Ammonium und salpetriger Säure..	147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht über die in der Natur vorkommenden Stickstoffverbindungen mit ihren jeweiligen Oxidationsstufen (l: Lösung, g: gas) (modifiziert aus Hagopian und Riley, 1998; Sigg und Stumm, 1989 und Hajek, 1984).	4
Tabelle 2.2: Darstellung einiger Nitrifikationsinhibitoren mit der jeweiligen Hemmkonzentration. ...	17
Tabelle 2.3: Optimaler Bereich der Faktoren zur Beeinflussung der Nitrifikation.	18
Tabelle 3.1: Gleichungen zur Simulation des Temperatureinflusses in Bezug auf die Referenztemperatur (T in °C).	20
Tabelle 3.2: Ergebnisse der Berechnung des pH-Einflussfaktors nach dem Park-Ansatz.	27
Tabelle 3.3: Vorhandene Ansätze zur Simulation der Ammoniumoxidation.....	30
Tabelle 3.4: Vorhandene Ansätze zur Simulation der Nitritoxidation.	31
Tabelle 3.5: Vergleich vorhandener Gewässergütemodelle bezüglich des Bausteins zur Simulation der Nitrifikation.....	33
Tabelle 3.6: Prozessgleichungen vorhandener Gewässergütemodelle bezüglich des Bausteins zur Simulation der Nitrifikation.	34
Tabelle 4.1: Mittlere Abwasserzusammensetzung der Firma Thanh Vinh im Zeitraum 01.01.2010 – 30.09.2012 im Vergleich zu Daten von Mai (2006) (Fettig und Pick, 2013).	43
Tabelle 4.2: Vietnamesischer Wasserqualitätsstandard (QCVN 08:2008 B1 -Bewässerungszwecke). ..	47
Tabelle 4.3: Das Verhältnis $\text{NO}_3\text{-N}$ zu $\text{NH}_4\text{-N}$ an den Stationen am Hauptfluss, basierend auf den Messwerten der ersten (2009/2010) und der zweiten Messkampagne (2013).	52
Tabelle 4.4: Das Verhältnis $\text{NO}_3\text{-N}$ zu $\text{NH}_4\text{-N}$ an den Stationen der Zuflüsse, basierend auf den Messwerten der ersten (2009/2010) und der zweiten Messkampagne (2013).	52
Tabelle 4.5: Elektrolyte natürlicher Wässer, nach Hütter (1992).....	53
Tabelle 4.6: Median und maximaler Wert des Nitritgehaltes der zweiten Messkampagne (2013).	54
Tabelle 4.7: Das Verhältnis $\text{NO}_2\text{-N}$: $\text{NO}_3\text{-N}$ aller Stationen, basierend auf den Messwerten der zweiten Messkampagne (2013).....	57
Tabelle 5.1: Monitoringstationen am Hauptfluss mit den zugeordneten Segmenten und Wasserkörpern.	64
Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der mittleren monatlichen Abgaben aus dem Dau Tieng Reservoir in die Bewässerungskanäle Tay Hung und West mit den berechneten mittleren monatlichen Bewässerungsgaben in das Tay Ninh Einzugsgebiet (2005 - 2010).	66
Tabelle 5.3: Modellparameter zur hydraulischen Berechnung.....	72
Tabelle 5.4: Modellparameter zur BSB_5 – Berechnung.	75
Tabelle 5.5: Modellparameter zur Berechnung von Ammonium und Nitrat.	78
Tabelle 6.1: Die Bechergläser und darin eingestellte pH-Werte.	83
Tabelle 6.2: Anfangszeiten für die Ammonium- und Nitritoxidation für verschiedene pH-Werte.....	86
Tabelle 6.3: Parameterwerte in der Simulation der Ammoniumoxidation (AW: Abwasser).....	94
Tabelle 6.4: Parameterwerte in der Simulation der Nitritoxidation (AW: Abwasser).	95
Tabelle 6.5: Anzupassende Parameter für das Ammonium-Submodell.....	99
Tabelle 6.6: Anzupassende Parameter für das Nitrit- und Nitrat-Submodell.....	100

Tabelle 6.7: Obere und untere Grenzen der zu optimierenden Parameter nach Thornton und Lessem (1978).....	102
Tabelle 6.8: Obere und untere Grenzen der zu optimierenden Parameter nach Park <i>et al.</i> (2007).	103
Tabelle 6.9: Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium, Nitrit und Nitrat.	107
Tabelle 6.10: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium nach Thornton und Lessem (1978).	110
Tabelle 6.11: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium nach Park <i>et al.</i> (2007).....	110
Tabelle 6.12: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für AOB nach Thornton und Lessem (1978).	111
Tabelle 6.13: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für AOB nach Park <i>et al.</i> (2007).	112
Tabelle 6.14: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Nitrit und Nitrat nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park <i>et al.</i> (2007).	112
Tabelle 6.15: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Nitrit und Nitrat nach Park <i>et al.</i> (2007).	113
Tabelle 6.16: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für NOB nach Thornton und Lessem (1978).	113
Tabelle 6.17: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für NOB nach Park <i>et al.</i> (2007).	114
Tabelle 6.18: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter $k_{S_{NO_2}}$ für NOB nach Thornton und Lessem (1978).	114
Tabelle 6.19: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter $k_{S_{NO_2}}$ für NOB nach Park <i>et al.</i> (2007).	115
Tabelle 8.1: Modellgüte des neuen Modells mit dem Ansatz von Thornton und Lessem und mit dem Ansatz von Park zur Simulation des pH-Einflusses, verglichen mit dem originalen Modell ($k=1,03d^{-1}$).....	124
Tabelle 8.2: Modellgüte des neuen Modells mit dem Ansatz von Thornton und Lessem und mit dem Ansatz von Park zur Simulation des pH-Einflusses, verglichen mit dem originalen Modell ($k=0,05d^{-1}$).....	125
Tabelle A.1: Ergebnisse der Bodenuntersuchung im Tay Ninh Einzugsgebiet, die Stellen sind in der Abbildung 4.11 zu sehen.....	146

1 Einleitung

1.1 Veranlassung

Stickstoff ist einer der wichtigsten Nährstoffe und ein limitierender Faktor für die Primärproduktion der Ökosysteme. Er ist ein Bestandteil der wichtigen organischen Verbindungen, da Protein im Durchschnitt ca. 16% Stickstoff enthält. Blaugrünalgen und Bakterien fixieren Stickstoffgas (N_2) und Pflanzen nehmen Nitrat (NO_3^-) und Ammonium (NH_4^+) für ihr Wachstum auf (Boyd, 2000).

Ammonium und Nitrat sind anorganische Stickstoffverbindungen und können über verschiedene Wege ins Gewässer gelangen. Zum einen enthalten viele Düngemittel aus der Landwirtschaft Ammonium und Nitrat; durch den Oberflächen- und Grundwasserabfluss können Ammonium und Nitrat aus Dünger in die Gewässer gelangen. Zum anderen sind Ammonium und Nitrat Indikatoren für die direkte Einleitung von Industrie- und Haushaltabwässern. Außerdem werden im Gewässer selbst Ammonium durch den Abbau der organischen Verbindungen und Nitrat durch die Oxidation von Ammonium produziert (Schönborn, 2003).

Die Nitrifikation ist ein zweistufiger Prozess der biologischen Oxidation, die durch zwei unterschiedliche chemolithotrophe Bakterien durchgeführt wird. Ammonium wird zuerst von Ammoniumoxidanten zu Nitrit oxidiert. Nitrit wird dann von Nitritoxidanten zu Nitrat umgewandelt. Die Nitrifikation und Denitrifikation stellen die wichtigsten Prozesse des Stickstoffkreislaufes in einem Gewässer dar. Die Denitrifikation ist die Reduktion von Nitrat (NO_3^-) über Nitrit (NO_2^-) zu Stickstoffoxiden (NO , N_2O) und elementarem Stickstoff (N_2). Parameter wie der Gehalt an gelöstem Sauerstoff, die Wassertemperatur und der pH-Wert können die Nitrifikation sowie die Nitrifikantenpopulation beeinflussen bzw. hemmen (Prosser, 1990; Bae *et al.*, 2002). Aus einem Vergleich zwischen den gemessenen Ammonium- und Nitratkonzentrationen kann abgeleitet werden, ob eine Hemmung der Nitrifikation vorliegt.

Heute werden - mitinitiiert durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie - zunehmend numerische Gewässergütemodelle eingesetzt, um für ein Fließ- oder Stillgewässer die Wasserqualität räumlich und zeitlich hochaufgelöst zu beschreiben. Mit solchen Modellen wird einerseits der Zustand des Gewässers in der Vergangenheit bis heute beschrieben und analysiert. Andererseits können mit dem kalibrierten Modell die Auswirkungen von Planungsmaßnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität – zum Beispiel durch Reduktion von Schmutzwassereinleitungen oder von diffusen Schadstoffeinträgen - quantifiziert werden. Mit solchen kalibrierten Modellen sind auch Aussagen zur Auswirkung der Klimaänderung auf die Wasserqualität machbar.

Viele vorhandene Gewässergütemodelle betrachten die Nitrifikation vereinfacht als einstufigen Prozess, in dem Ammonium direkt zu Nitrat umgewandelt wird. Die getrennte Oxidation von Ammonium zu Nitrit und weiter zu Nitrat wird vernachlässigt, ebenso die Abhängigkeit der Nitrifikation von dem pH-Wert, der Bakterienanzahl und der Substratverfügbarkeit. Ein Modell, das sowohl die beiden Bakteriengruppen, ihre Substrate (Ammonium und Nitrit) als auch deren Abhängigkeit simulieren kann, existiert bis jetzt nicht.

Mit der weiteren Entwicklung der Industrie und der Landwirtschaft können relativ große Frachten an Ammonium durch diffuse und punktuelle Einleitungen ins Gewässer gelangen. Durch die Nitrifikation wird Ammonium dort in das unkritischere Nitrat umgewandelt. Das Nitrat kann bei Vorliegen geeigneter Bedingungen durch die Denitrifikation zu Stickstoffgas reduziert werden, womit Ammonium bzw. Nitrat aus dem Gewässer entfernt würde. Wenn die Nitrifikation jedoch gehemmt bzw. unvollständig ist, kann eine erhöhte Konzentration an Ammoniak bzw. Nitrit im

Gewässer vorkommen und auf die Fauna stark toxisch wirken. Gewässergütemodelle, die dem Gewässerschutzmanagement dienen, müssen deshalb in der Lage sein, solche negativen Auswirkungen vorherzusagen. Sie sollen auch aussagekräftige Prognosen für Handlungsmaßnahmen liefern. Diese Problematik wurde in dem deutsch-vietnamesischen Verbundforschungsvorhaben TAPIOKA (Meon *et al.*, 2013), das mit Beteiligung der Autorin bearbeitet wurde, ersichtlich.

Dieses BMBF-Vorhaben war in Südvietnam nordwestlich von Ho Chi Minh City angesiedelt. In dem Vorhaben wurden im Einzugsgebiet des Tay Ninh Flusses, dessen Wasserqualität stark unter Einleitung von ungereinigtem Abwasser leidet, eine Pilotanlage zur Reinigung von agrochemischem Industrieabwasser aus der Aufbereitung von Maniokwurzeln (Tapioka) zu Tapiokastärke sowie ein auf numerischen Modellen basierendes Expertensystem zum nachhaltigen und innovativen Gewässerschutzmanagement entwickelt und getestet. Im Expertensystem können der Wasserhaushalt, der Schmutzwassereintrag in die Gewässer aus unterschiedlichen Quellen sowie die Wasserqualität im Gewässer simuliert werden. Dabei wurden auch die experimentellen Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage miteinbezogen. Das funktionierende Expertensystem wurde anschließend auf das große Einzugsgebiet des Saigon-Flusses oberhalb von Ho Chi Minh City angewandt. Ziel war die Erarbeitung nachhaltiger und kostengünstiger Lösungen zur Sanierung der verschmutzten Oberflächengewässer. Die Arbeiten erforderten unter anderem die Koppelung eines Wasserhaushalts- und Stoffmodells mit einem Gewässergütemodell für die Hauptgewässer. Voraussetzung für die Modellanwendungen war ein von der Autorin geleitetes Monitoring der Hydrometrie und der Gewässergüte des Tay Ninh Flusses im Zeitraum September 2009 bis September 2010. Die Datenanalysen ergaben, dass eine Hemmung der Nitrifikation im Flusswasser vorliegt.

Dies lässt sich aus den gemessenen Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen ableiten. Eine solche Hemmung kommt durch den niedrigen pH-Wert, der durch den sauren Zufluss (Oberflächen- und Grundwasser) in das Hauptgewässer verursacht wird, und durch Einleitungen ungeklärter agrochemischer Industrieabwässer zustande. Mit den eingesetzten renommierten internationalen Modellsystemen zur Gewässergüte konnten während der Projektlaufzeit die Ammonium- und Nitratkonzentrationen im Tay Ninh Fluss und später am Saigon Fluss nicht realistisch nachgebildet werden. Die Behebung dieses Defizites konnte aus zeitlichen Gründen erst nach Projektende im Rahmen dieser Arbeit erfolgen. Hierzu wurde als Ziel formuliert, die Nitrifikation stark agrochemisch belasteter tropischer Gewässer zunächst experimentell zu beschreiben und dann modelltechnisch besser als bislang machbar nachzubilden. Solche Belastungen sind auch in nittropischen Gewässern zu beobachten. Somit dürften die hier angestrebten Verbesserungen der Prozessbeschreibungen auch weltweit nutzbar sein.

1.2 Zielsetzung und Methodik

Ziel ist es, am Beispiel des Tay Ninh Flusses die Hemmung der Nitrifikation zunächst experimentell zu untersuchen, darauf aufbauend umfassende Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation zu entwickeln und diese an die Versuchsergebnisse anzupassen. Im Anschluss sind die Prozessgleichungen in ein renommiertes vorhandenes Gewässergütemodell zu integrieren. Mit dem erweiterten Modell sind die Wasserqualität und die Hemmung entlang des Hauptgewässers aussagekräftig als Zeitreihe zu simulieren und zu bewerten.

Hierzu stehen folgende Arbeitsschritte an:

- Identifizierung der Faktoren, die die Nitrifikation beeinflussen.
- Vergleichende Bewertung der Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation.

- Detaillierte Untersuchung der Nitrifikation des Tay Ninh Flusses.
- Simulation der Gewässergüte des Tay Ninh Flusses mit einem renommierten internationalen Gewässergütemodell, das den Stand der Wissenschaft repräsentiert (einstufige Prozessbeschreibung, unabhängig von dem pH-Wert und den Bakterien).
- In-situ-Versuch (Experiment) zur Untersuchung der Nitrifikation des Tay Ninh Flusses in Abhängigkeit von pH-Wert und Bakterien.
- Weiterentwicklung vorhandener mathematischer Prozessgleichungen zur zweistufigen Simulation der Ammoniumoxidation und Nitritoxidation. Hierzu ist insbesondere die Abhängigkeit von dem pH-Wert und den Bakterien zu berücksichtigen. Mit den Prozessgleichungen wird ein Prozessmodell mit dem Namen DYSIN entwickelt. Mit Hilfe der Ergebnisse des In-situ-Experiments wird DYSIN verifiziert.
- Einbindung der erweiterten Prozessbeschreibung in das verfügbare Gütemodell CE-QUAL-W2 zur Simulation der Ammoniumoxidation und Nitritoxidation für den Tay Ninh Fluss.
- Vergleichende Bewertung der Ergebnisse zur Simulation der Nitrifikation auf der Basis der bisherigen vereinfachten einstufigen Prozessbeschreibung und der neuen zweistufigen Prozessbeschreibung.

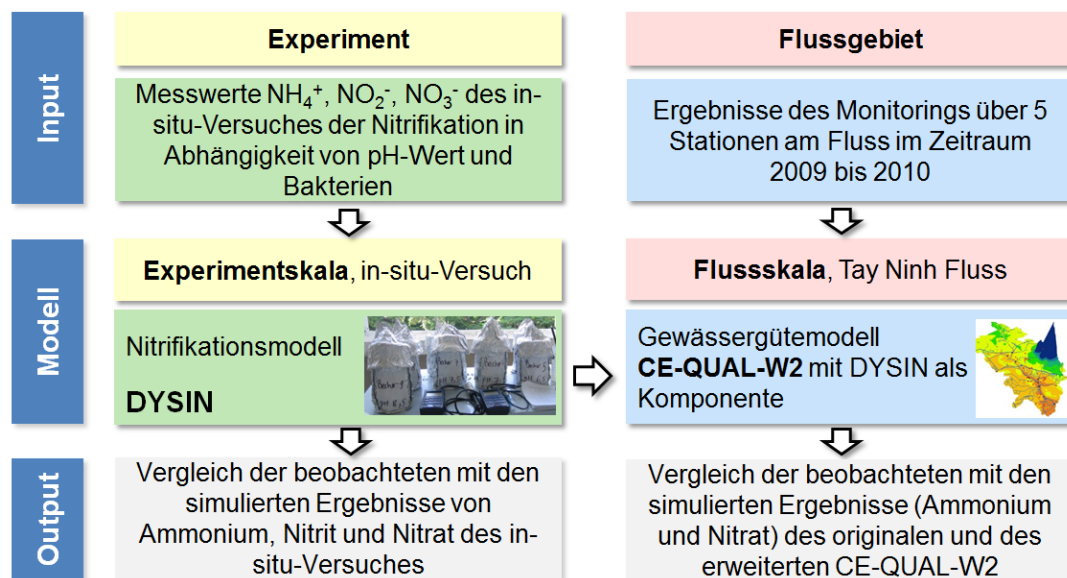


Abbildung 1.1: Vorgehen bei der Modellierung der Nitrifikation auf Experimentskala und Flussskala

Mit Bezug auf die nachfolgende Literaturrecherche ist aus Sicht der Autorin die Entwicklung der umfassenden Prozessgleichungen zur zweistufigen Simulation der Nitrifikation in Abhängigkeit von dem pH-Wert und den Bakterien, basierend auf selbst erhobenen Daten, und der Nachweis der verbesserten Aussagekraft der Nitrifikationsmodellierung als innovativ zu bewerten.

2 Stand des Wissens zu Stickstoff im Gewässer und Faktoren zur Beeinflussung der Nitrifikation

2.1 Stickstoff im Gewässer

2.1.1 Stickstoffverbindungen und Eintragspfade

Stickstoff ist ein sehr wichtiger Nährstoff für alle Organismen, da er zum Aufbau von Aminosäuren als Bausteine der Proteine und als Bestandteil der Erbsubstanz (DNA, RNA) benötigt wird. Der Stickstoff gelangt ins Gewässer durch mehrere Pfade: durch den Eintrag direkt aus der Atmosphäre, die Stickstofffixierung, diffuse und punktuelle Einträge aus Landwirtschaft, Industrie und Haushalt sowie als natürliche Grundlast eines Gewässers.

Stickstoff kann im Gewässer in unterschiedlichen Verbindungen vorliegen, die über biotische Prozesse miteinander verbunden sind. Zu den wichtigsten Verbindungen gehören sowohl organische als auch anorganische Verbindungen. Organische Verbindungen sind unter anderem Aminosäuren, die Stickstoff enthalten. Zu den anorganischen Verbindungen gehören Ammonium (NH_4^+), Nitrit (NO_2^-) und Nitrat (NO_3^-). Außerdem existiert im Gewässer elementarer Stickstoff (N_2). Organischer Stickstoff kommt im Wasser gelöst und partikulär gebunden (als Bestandteil von Partikeln) vor. Nitrit, Nitrat und Ammonium existieren in gelöster Form. Die Summe aller Stickstoffverbindungen außer dem elementaren Stickstoff wird als Gesamtstickstoff bezeichnet (Müller, 2013).

Tabelle 2.1: Übersicht über die in der Natur vorkommenden Stickstoffverbindungen mit ihren jeweiligen Oxidationsstufen (l: Lösung, g: gas) (modifiziert aus Hagopian und Riley, 1998; Sigg und Stumm, 1989 und Hajek, 1984).

Verbindung	Oxidationsstufe	Bezeichnung	Auswirkungen
HNO_3	+5	Salpetersäure	Saurer Regen
NO_3^-	+5	Nitrat-Ion	Eutrophierung
HNO_2	+3	Salpetrige Säure	Saurer Regen
NO_2^-	+3	Nitrit-Ion	Toxizität für Fische
NO/NO_2 (l,g)	+2/+4	Stickstoffmonoxid/ Stickstoffdioxid	Mitwirkung bei Bildung von Ozon, Schadwirkungen auf Pflanzen
N_2O	+1	Distickstoffoxid	Treibhausgas (Lachgas)
N_2	0	molekularer Stickstoff	
NH_2OH	-1	Hydroxylamin	
NH_4^+	-3	Ammonium-Ion	Nitrifizierung des NH_4^+ führt zur Versauerung
NH_3 (l,g)	-3	Ammoniak	Toxizität für Fische
org. N	-3	organisch geb. Stickstoff	

Das Element Stickstoff tritt im Wasser in allen möglichen Oxidationsstufen auf, von +5 als Nitrat (NO_3^-) bis hin zu -3 Ammoniak (NH_3) (Hagopian und Riley, 1998). Diese Vielzahl an möglichen Oxidationsstufen schafft die Voraussetzung dafür, dass Stickstoff an vielen Redoxprozessen beteiligt

ist, die unterschiedlichen Organismen zur Energiegewinnung sowie zum Aufbau von Biomasse dienen (Müller, 2013). Tabelle 2.1 liefert einen Überblick über die in der Natur vorkommenden Stickstoffverbindungen mit ihren jeweiligen Oxidationsstufen.

2.1.2 Stickstoffkreislauf

Der Stickstoffkreislauf in einem Gewässer wird von vielen mikrobiellen und biologischen Prozessen bestimmt und ist in der Abbildung 2.1 dargestellt. An den zahlreichen Prozessen sind unterschiedliche Organismen wie Algen und Bakterien beteiligt, deren Aktivität und Umsetzungsrate vor allem von den Randbedingungen im Gewässer abhängig sind (Müller, 2013). Über die atmosphärische Deposition gelangt der Stickstoff in die Gewässer. Die Atmosphäre besteht zu ca. 78% aus elementarem Stickstoff (N_2) und stellt somit eine große Stickstoffquelle für natürliche Gewässer dar. Verschiedene freilebende Bakterien (Azotobacter, Azomonas) und einige Cyanobakterien (Microcystis, Anabaena) können den molekularen Stickstoff für ihr Wachstum fixieren. Andere stickstofffixierende Bakterien leben in Symbiose mit Pflanzen (Wetzel, 2001) und sind imstande, den elementaren Stickstoff in Ammonium umzuwandeln.

Ammonium und Nitrat werden von den Pflanzen aufgenommen, in organische Moleküle (Aminosäuren) eingebaut und bilden organischen Stickstoff (Aminosäure) zum Proteinaufbau (Sigg und Stumm, 1989). Dieser Prozess wird dann als Assimilation bezeichnet.

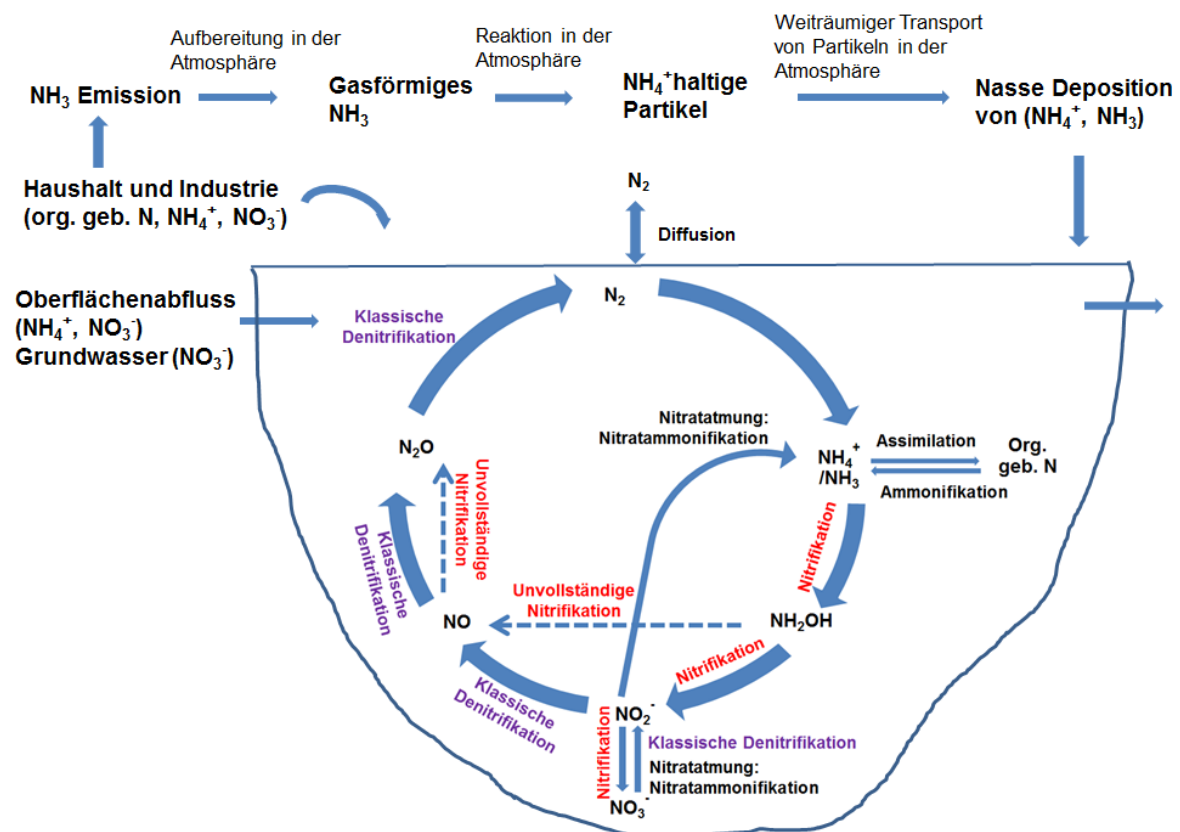


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Stickstoffhaushaltes im Fließgewässer (verändert nach Klotz und Stein, 2011 und Müller, 2013).

Der im Detritus (abgestorbene organische Bestandteile) enthaltene organische Stickstoff wird beim Abbau der Biomasse durch Mikroorganismen unter aeroben und anaeroben Bedingungen zu Ammonium (NH_4^+) umgewandelt (Mineralisation). Die biologische Transformation des organischen Stickstoffs zu Ammonium wird als Ammonifikation bezeichnet. Die Ammonifikation ist ein komplizierter Prozess, zu dem der bakterielle Abbau und die direkte Autolyse nach dem Tod einer Zelle beitragen. An der Ammonifikation nehmen heterotrophe Organismen, vor allem eiweißabbauende Bakterien und Pilze teil. Ammonium wird durch die Nitrifikation, eine durch autotrophe Bakterien hervorgerufene Oxidation, zu Nitrit und dann weiter zu Nitrat oxidiert. Die Nitrifikation ist ein sehr wichtiger Prozess im Gewässer, da das oxidierte Produkt Nitrat mit Hilfe der anschließenden Denitrifikation zu Stickstoffgas reduziert wird. Auf diese Weise wird der Stickstoff aus dem Gewässer entfernt. Unter kritischen Bedingungen, wie Sauerstoffmangel, wird anstelle von Nitrit/Nitrat Stickstoffmonoxid bzw. Distickstoffoxid produziert.

Unter Sauerstoffmangel benutzen einige Bakterien den im Nitrat gebundenen Sauerstoff zur Oxidation von organischer Substanz. Dieser Prozess wird als anaerobe Respiration bzw. Denitrifikation bezeichnet. Denitrifikation ist die bakterielle Umwandlung des im Nitrat gebundenen Stickstoffs zu elementarem Stickstoff (N_2). Die Denitrifikation erfolgt durch bestimmte heterotrophe und einige autotrophe Bakterien, die als Denitrifizierer bezeichnet werden. Der produzierte elementare Stickstoff wird durch Diffusion aus dem Wasser an die Atmosphäre abgegeben.

Ammonium und Ammoniak stehen in einem Dissoziationsgleichgewicht, das stark von dem pH-Wert und der Wassertemperatur abhängig ist (Groeneweg *et al.*, 1994; Pambrun *et al.*, 2006; van Hulle *et al.*, 2007; Hobiger, 1996; Freney *et al.*, 1983). Für das Gleichgewicht zwischen Ammonium-Ionen und Ammoniak gilt:



Je höher der pH-Wert und die Wassertemperatur sind, desto höher ist der Anteil von Ammoniak. Bei einem pH-Wert unter 8 liegt fast überwiegend Ammonium vor, während bei einem pH-Wert über 10 die Dissoziation des Ammoniaks dominiert und dadurch der Anteil dieser Komponente steigt (siehe Abbildung 2.2 a). Die Gefahr der Ammoniak-Toxizität tritt deshalb nur bei pH-Werten über 8 auf.

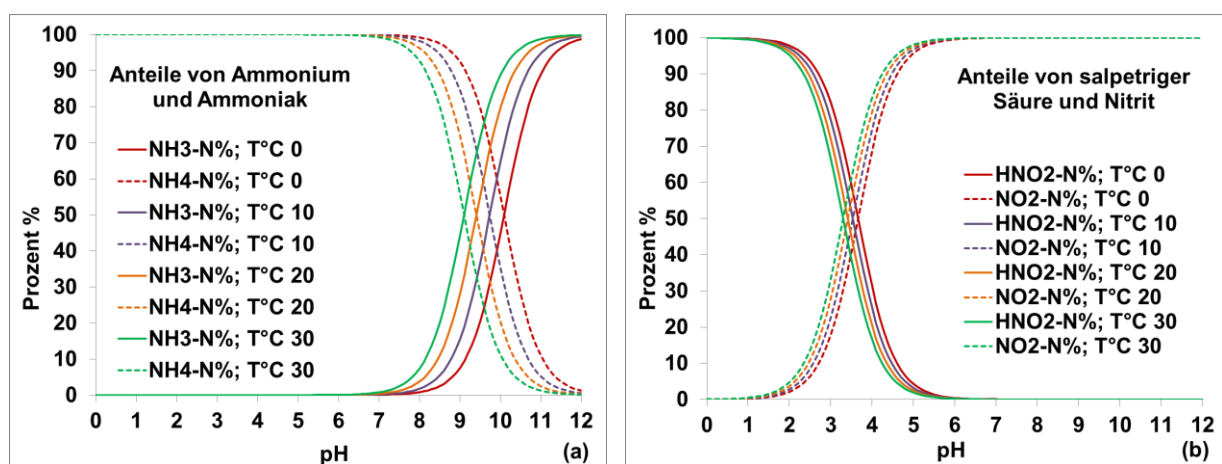


Abbildung 2.2: Relative Anteile von Ammonium/Ammoniak (a) und salpetriger Säure/Nitrit (b) in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur.

Wie Ammonium und Ammoniak stehen salpetrige Säure und Nitrit in einem Gleichgewicht, das von dem pH-Wert und der Wassertemperatur abhängt. Bei konstantem pH-Wert und bei steigender

Wassertemperatur nimmt die Nitrit-Konzentration zu. Salpetrige Säure (HNO_2) existiert überwiegend im Bereich von pH-Werten zwischen 0 und 6. Je niedriger der pH-Wert ist, desto höher ist der Anteil von HNO_2 . Ab einem pH-Wert von 6 ist nur noch NO_2^- vorhanden (siehe Abbildung 2.2 b). Für das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure und Nitrit-Ionen gilt:

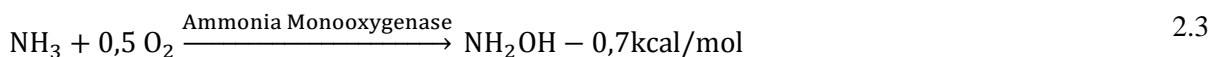


Ammoniak und Nitrit wirken beim Überschreiten von Grenzkonzentrationen stark toxisch auf Fische. Der Grenzwert beginnender Toxizität für Fische (erwachsene Forelle) liegt bei 0,01 mg/L für Ammoniak und 0,03 mg/L für Nitrit (Baur, 1997; Eddy und Williams, 1987). Akute Gefahr besteht bei einer Nitritkonzentration von 0,6 mg/L (Boyd, 2000).

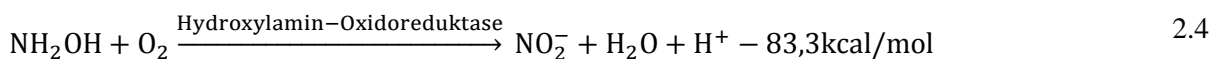
2.1.3 Nitrifikation

Der Prozess der Nitrifikation als zentrales Thema der vorliegenden Arbeit wird in diesem Kapitel genauer beschrieben. Nitrifikation ist ein Zweistufenprozess, in dem Ammonium zuerst durch Ammoniumoxidanten (AOB) zu Nitrit und anschließend Nitrit durch Nitritoxidanten (NOB) zu Nitrat oxidiert wird (Schönborn, 2003). Die Ammoniumoxidation wird häufig als Nitritation und die Nitritoxidation als Nitratation bezeichnet (Rheinheimer *et al.*, 1988). Die Nitrifikation wird von chemolithotrophen Bakterien unter aeroben Bedingungen durchgeführt, die von organischen Substanzen unabhängig sind und Energie aus der Oxidation reduzierter anorganischer Verbindungen gewinnen. Die Nitrifikanten gelten als autotroph und sind in der Lage, ihre Zellsubstanz aus CO_2 aufzubauen. Sie leben schwebend im Wasser, aber auch befestigt als Bestandteil von Biofilmen an der Sedimentoberfläche und im Sediment (Pauer und Auer, 2009).

Die Ammoniumoxidation besteht aus verschiedenen Teilschritten, an denen zwei unterschiedliche Enzyme beteiligt sind (Prosser, 1990). Der erste Teilschritt ist die Oxidation von Ammonium zu Hydroxylamin (NH_2OH). Die Oxidation wird durch das Enzym Ammonium-Monooxygenase katalysiert (Kuai und Verstraete, 1998). Dieser Prozess liefert den Bakterien nur 0,7 kcal/mol an Energiegewinn (Hagopian und Riley, 1998; Prosser, 1990):



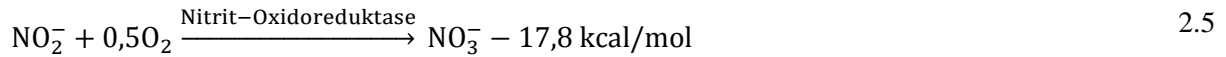
Hydroxylamin wird über Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffoxid (N_2O) zu Nitrit (NO_2^-) oxidiert (Wood, 1986; Prosser, 1990). Diese Reaktion wird durch das Enzym Hydroxylamin-Oxidoreduktase katalysiert (Kuai und Verstraete, 1998). Durch die Oxidation von Hydroxylamin zu Nitrit gewinnen die Bakterien 83,3 kcal/mol an Energie (Hagopian und Riley, 1998; Wetzel, 2001; Prosser, 1990; Sellner, 1997):



Im Gewässer werden neben dem Nitrit auch noch NO und N_2O von einer Vielzahl von Organismen wie autotrophen und heterotrophen Nitrifikanten sowie heterotrophen Denitrifikanten produziert (Anderson *et al.*, 1993). Distickstoffoxid (N_2O) ist ein Treibhausgas. Es wurde nachgewiesen, dass *N. europaea* die Fähigkeit besitzt, unter niedrigem Sauerstoffgehalt N_2O aus Ammonium und Hydroxylamin zu gewinnen (Goreau *et al.*, 1980; Blackmer *et al.*, 1980; Hooper und Terry, 1979; Anderson *et al.*, 1993). In der Natur werden nur Spuren von Ammonium durch die Oxidation von Hydroxylamin zu N_2O umgesetzt (Stein und Klotz, 2011). Nach Stein und Klotz (2011) und Anderson

et al. (1993) ist die Produktion von NO und N₂O durch Nitritreduktion in der Denitrifikation für die Konzentration an N₂O im Wasser entscheidend.

Die Nitratation bzw. Nitritoxidation erfolgt ohne Zwischenprodukte durch das Enzym Nitrit-Oxidoreduktase (Prosser, 1990; Wood, 1986). Die Nitratation liefert den Bakterien 17,8 kcal/mol an Energie (Sellner, 1997; Hagopian und Riley, 1998; Wetzel, 2001; Reineke und Schlömann, 2007).



Da für die Nitrifikation relativ viel Sauerstoff verbraucht wird, kann es zu einem Sauerstoffmangel kommen. Für die Oxidation von 1 g Ammoniumstickstoff zu Nitrat werden 4,57 g O₂ benötigt, wobei für die Ammoniumoxidation 3,43 g O₂ und für die Nitritoxidation 1,14 g O₂ verbraucht werden. Daraus folgt, dass ein hoher Ammoniumgehalt den Sauerstoffhaushalt eines Gewässers stark belasten kann (Chapra, 1997) und damit die Wasserqualität bzw. die Biozönose erheblich beeinflussen kann.

Wie eingangs dargestellt, werden Nitrifikanten in Ammoniumoxidanten und Nitritoxidanten unterteilt. Die Ammoniumoxidanten werden in fünf Gattungen und die Nitritoxidanten in vier Gattungen aufgegliedert (Prosser, 1990). Ammoniumoxidierende Gattungen besitzen alle den Wortbestandteil „Nitroso-“ und sind wie folgt benannt (Sellner, 1997):

- Nitrosomonas - 10 Arten: *N. europaea*, *N. communis*, *N. ureae*, *N. aestuarii*, *N. marina*, *N. nitrosa*, *N. eutropha*, *N. oligotropha*, *N. halophila*, *N. cryotolerans*
- Nitrosococcus - 3 Arten: *N. mobilis*, *N. nitrosus*, *N. oceanus*
- Nitrospira - 1 Art: *N. briensis*
- Nitrosolobus - 1 Art: *N. multiformi*
- Nitrosovibrio - 1 Art: *N. tenuis*

Folgende nitritoxidierende Gattungen, die den Wortbestandteil „Nitro-“ besitzen, sind bekannt:

- Nitrobacter - 4 Arten: *N. winogradskyi*, *N. hamburgensis*, *N. vulgaris*, *N. eutropha*,
- Nitrospina - 1 Art: *N. gracilis*
- Nitrococcus - 1 Art: *N. mobilis*
- Nitrospira - 1 Art: *N. marina*

Die bekanntesten Arten sind *Nitrosomonas europaea* und *Nitrobacter winogradskyi* (Sellner, 1997). Im Allgemeinen ist der zweite Oxidationsschritt, der von der *Nitrobacter*-Gruppe durchgeführt wird, gegenüber vielen Faktoren empfindlicher als der erste Oxidationsschritt, welcher von der AOB-Gruppe vollzogen wird (Chalk und Smith, 1983).

Nach den meisten Literaturquellen sind NH₄⁺ und NO₂⁻ die maßgeblichen Substrate für die Nitrifikation (Anthonisen *et al.*, 1976; Senzia *et al.*, 2002; Knowles *et al.*, 1965; Fritz *et al.*, 1979; Colomer und Rico, 1993; EPA, 1993; Chlot *et al.*, 2011; Siegrist und Gujer, 1987; Kaelin *et al.*, 2009; Sin und Vanrolleghem, 2006; Kampschreur *et al.*, 2007). In einigen Publikationen wurde angegeben, dass Ammoniak „eher als Ammonium“ das Substrat für die Ammoniumoxidation ist (Suzuki *et al.*, 1974; Schmidt, 2004; Barber und Stuckey, 2000; Sellner, 1997; Quinlan, 1984; Dochain und Vanrolleghem, 2001; Volcke, 2006; van Hulle *et al.*, 2007; Pambrun *et al.*, 2006; Groeneweg *et al.*, 1994; Sin *et al.*, 2008). Hellinga *et al.* (1999) und Volcke (2006) nennen HNO₂ als Substrat für die Nitratation.

Feldstudien in Aquasystemen haben gezeigt, dass eine niedrige Sauerstoff- oder eine hohe Ammoniumkonzentration oder deren Kombination die Produktion von N₂O und NO während der Nitrifikation fördert (unvollständige Nitrifikation) (Beaumont *et al.*, 2004; Rheinheimer *et al.*, 1988; Goreau *et al.*, 1980; Elkins *et al.*, 1978; McElroy *et al.*, 1978; Hooper und Terry, 1979). Wenn der

gelöste Sauerstoffgehalt unter 1 bis 2 mg/L O_2 liegt, wird Ammonium nur unvollständig bis zum gasförmigen Distickstoffoxid (N_2O) oxidiert. Nach Goreau *et al.* (1980) steigt in Reinkulturen von AOB der Anteil von N_2O zu NO_2^- bei einer Abnahme des Sauerstoffgehaltes von 7,5 auf 0,18 mg/L von 0,25 auf 10% an, obwohl sich die Wachstumsrate der Bakterien um weniger als 30% verringert. Gleichzeitig geht die Nitritbildung bei gleicher Sauerstoffreduktion von $3,6 \times 10^{-6}$ auf $0,5 \times 10^{-6}$ mmol je Zelle und Tag zurück (Goreau *et al.*, 1980; Rheinheimer, 1991). Es wurden bereits viele Gene und Enzyme, die an der Produktion von N_2O beteiligt sind, bestimmt (Stein und Klotz, 2011). Dennoch muss die Produktionsrate von N_2O in Abhängigkeit von den Bakterienarten/Enzymen, dem pH-Wert, der Temperatur, den Substraten und der NO_2^- Konzentration weiter untersucht werden (Stein und Klotz, 2011; Goreau *et al.*, 1980).

Neben den klassischen autotrophen Nitrifikanten, die durch die Nitrifikation Energie für die Fixierung des Kohlenstoffdioxids gewinnen, sind auch einige heterotrophe Nitrifikanten bekannt. Heterotrophe Nitrifikanten benutzen organische Verbindungen als Kohlenstoff- und Energiequelle und sind in der Lage, sowohl Ammonium und Nitrit als auch organische Verbindungen zu oxidieren. Die klassische Aufteilung zwischen Nitrifikanten und Denitrifikanten beginnt zu verblässen, da diese Bakterien nicht nur in der Lage sind zu nitrifizieren sondern auch zu denitrifizieren. Im Gegensatz zu klassischen Denitrifikanten können die heterotrophen Nitrifikanten unter aeroben Bedingungen denitrifizieren, wobei N_2O als Zwischenprodukt bei der Reduktion von NO_2^- zu N_2 produziert wird (siehe Abbildung 2.3) (Wrage *et al.*, 2001).

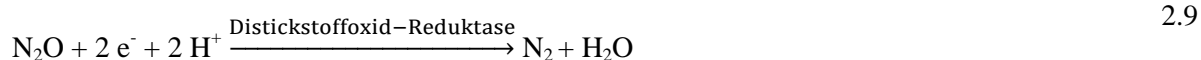
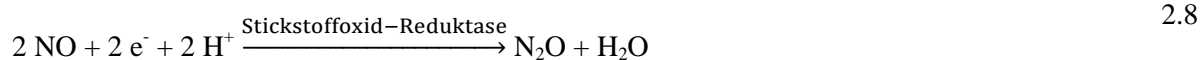
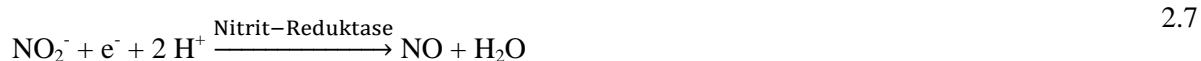
Unter aeroben Bedingungen produzieren heterotrophe Nitrifikanten mehr N_2O als autotrophe Nitrifikanten (Papen *et al.*, 1989). Obwohl die heterotrophe Nitrifikation nur als eine Quelle für einen kleinen Anteil des gebildeten N_2O betrachtet wird, kann sie unter bestimmten Bedingungen wie einem niedrigem pH-Wert, einer hohen Sauerstoffkonzentration und der Verfügbarkeit von organischen Verbindungen für eine signifikante Menge an N_2O verantwortlich sein (Papen *et al.*, 1989; Anderson *et al.*, 1993; Wrage *et al.*, 2001). Die genauen Pfade der heterotrophen Nitrifikation sind in der Abbildung 2.3 zu sehen.

Obwohl die Substrate, Zwischenprodukte und Endprodukte der heterotrophen und autotrophen Nitrifikation die gleichen sind, wurden bei den Enzymen der zwei Prozesse Unterschiede nachgewiesen. Das Enzym Ammoniak-Monooxygenase der heterotrophen Nitrifikanten wird nicht von Ethin (C_2H_2) gehemmt, dahingegen das der autotrophen. Des Weiteren ist die Hydroxylamin-Oxidoreduktase der heterotrophen Bakterien ein „Nicht-Häm-Eisen-Enzym“, im Gegensatz zum Multi-Häm-Eisen-Enzym der autotrophen (Wrage *et al.*, 2001; Stein, 2011).

Die autotrophe Umwandlung von NH_4 zu N_2 durch heterotrophe Nitrifikanten wird meist von Ammoniumoxidanten, nicht von Nitritoxidanten, durchgeführt (Kuai und Verstraete, 1998). *N. europaea* und *N. eutropha* sind in der Lage, unter sowohl aeroben als auch anaeroben Bedingungen zu nitrifizieren und denitrifizieren. *N. europaea* ist fähig, NO_2^- als terminalen Elektronenakzeptor zu benutzen, wenn das Angebot an Sauerstoff für seinen Bedarf nicht ausreicht (Blackmer *et al.*, 1980). Schmidt und Bock (1997) berichten, dass *N. eutropha* unter vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff Ammonium oxidieren kann. *N. eutropha* benutzt dann gasförmiges NO_2 als Oxidationsmittel. Nach Kuai und Verstraete (1998) ist NO_2 chemisch ein aktiveres Oxidationsmittel als NO_2^- . NO_2 , nicht NO_2^- , könnte hier den Sauerstoff bei der Oxidation von NH_4 zu NH_2OH und weiter zu N_2 liefern (ersetzen).

2.1.4 Nitratatmung

Da die Denitrifikation mit der Nitrifikation eng verbunden ist, wird sie hier ebenfalls beschrieben. Unter Sauerstoffmangel benutzen einige Bakterien den Nitratsauerstoff zur Oxidation von organischer Substanz (anaerobe Respiration). Die Denitrifikation wird von fakultativ anaeroben Bakterien durchgeführt, die in der Lage sind, ihren Stoffwechsel von aerober auf anaerobe Atmung umzustellen, sobald es an Sauerstoff in einem Gewässer mangelt. Die Denitrifikation wird auch als Nitratatmung bezeichnet (Rheinheimer *et al.*, 1988; Knowles, 1982). Denitrifikation ist die dissimilatorische Reduktion von Nitrat über Nitrit zu Stickoxiden (NO, N₂O) und elementarem Stickstoff (N₂). Anders als die Nitrifikation gewinnen die denitrifizierenden Bakterien Energie aus dem Abbau organischer Substanzen. Der produzierte elementare Stickstoff entweicht durch Diffusion aus dem Wasser in die Atmosphäre. So kann sich die Nitratkonzentration in Gewässern verringern. Die Denitrifikation wird wie folgt beschrieben (Reineke und Schlömann, 2007):



Viele Bakterienarten sind fähig, Nitrat zu Nitrit zu reduzieren (Nitratreduktion), aber nur wenige können Nitrit weiter zu elementarem Stickstoff reduzieren. Zur Nitratreduktion sind Bakterien aus über 60 Gattungen befähigt, aber nur Arten aus 17 Bakteriengattungen können eine vollständige Denitrifikation bis zum elementaren Stickstoff durchführen (Klee, 1991; Müller, 2013). Es sind nicht alle denitrifizierenden Bakterien mit den Enzymen ausgestattet, die benötigt werden, um die Nitratreduktion bis hin zu den Endprodukten N₂O und N₂ zu katalysieren. Der Grund hierfür variiert von Bakteriengruppe zu Bakteriengruppe. Einigen denitrifizierenden Bakterien fehlt z.B. eine Nitratreduktase, so dass sie nur Nitrit reduzieren können. So sind *Achromobacter*-Arten fähig, NO₂⁻, aber nicht NO₃⁻, zu denitrifizieren (Knowles, 1982). Einige Bakterien bilden Distickstoffoxid (N₂O) anstatt N₂ als Endprodukt, weil ihnen die N₂O-Reduktase fehlt.

Im Gegensatz zur Nitrifikation ist N₂O darüber hinaus ein häufiges Zwischenprodukt in der Denitrifikation. Der Anteil von dem abgegebenen N₂O ist höher, wenn der pH-Wert niedrig ist, da die N₂O-Reduktase bei niedrigem pH-Wert gehemmt ist (Knowles, 1982). So kann es in Gewässern, in denen der Denitrifikationsprozess in ausgeprägter Form stattfindet, zu einer vorübergehenden Anhäufung von giftigem Nitrit kommen (Rheinheimer, 1991).

Da es sich bei Denitrifikanten um fakultativ anaerobe Organismen handelt, kommen sie auch in O₂-reichen Gewässern vor und veratmen hier Sauerstoff. Erst bei Sauerstoffmangel stellt sich das Enzymsystem auf Nitratatmung um. Die Umstellung von der Nitrat- auf die Sauerstoffatmung erfolgt schnell. Dagegen bilden sich die membrangebundene Nitratreduktase und die Nitritreduktase nur während des Wachstums im anaeroben Milieu (Rheinheimer, 1991). Denitrifizierende Bakterien treten in einem Gewässer vor allem auf, wenn die Sauerstoffsättigung deutlich unter 50% absinkt und hohe Konzentrationen von Nitrat und abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind (Rheinheimer *et al.*, 1988; Rheinheimer, 1991). Die Syntheserate denitrifizierender Enzyme steht im umgekehrten Verhältnis zur Nutzung von gelöstem Sauerstoff durch nitratatmende Bakterien. In

Gegenwart von O_2 werden die Enzyme unterdrückt, unter anoxischen Bedingungen bzw. bei minimaler Sauerstoffkonzentration aktiviert. Obwohl sauerstoffarme Bedingungen die Denitrifikation fördern, liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor, in denen die aerobe Denitrifikation beschrieben wurde. *Thiosphaera pantotropha*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Alcaligenes faecalis* sowie *Comamonas* sp. sind fähig, eine heterotrophe Nitrifikation und eine aerobe Denitrifikation bei höherem Sauerstoffgehalt (1 bis 1,3 mg/L) durchzuführen (Wen und Wei, 2013; Chen *et al.*, 2003).

Häufiger als in fließenden Gewässern lässt sich eine Denitrifikation in stehenden Gewässern feststellen, und zwar primär in der obersten Sedimentzone. Die Denitrifikationsrate in sauren Gewässern ist meist klein (Rheinheimer, 1991; Kusnezow und Pochmann, 1959). Die Bakterien müssen Energie aufwenden, um den Nitrat-Sauerstoff zu aktivieren. Daher ist der Energiegewinn bei der Nitratatmung etwa 10 % bis 30 % niedriger als bei der Sauerstoffatmung (Rheinheimer *et al.*, 1988; Rheinheimer, 1991; Müller, 2013).

In der Natur existiert ein weiterer Pfad der Nitratatmung, die sog. Nitrattammunifikation. Die Nitrattammunifikation ist die Reduktion von Nitrat/Nitrit zu NH_4^+ und ein Stoffwechselschritt, der einen geringeren Energiegewinn erbringt als die Denitrifikation. Wie bei der Denitrifikation verwenden die Bakterien auch bei der Nitrattammunifikation den Nitratsauerstoff zum Atmen und zum Abbau von organischen Substanzen. Die Bildung von NO_2^- ist der erste Schritt in der Nitrattammunifikation und entspricht dem ersten Schritt der Denitrifikation und der assimilatorischen Nitratreduktion (Umwandlung von Nitratstickstoff in zelleigenen organischen Stickstoff über Ammonium in den meisten grünen Pflanzen und zahlreicher Mikroorganismen). Erst im weiteren Verlauf der Nitritreduktion differenzieren sich die Stoffwechselwege. Die Umsetzung von Nitrit während der Denitrifikation variiert von Spezies zu Spezies. Einige Arten reduzieren Nitrit nicht weiter, andere setzen es zu NO , N_2O oder N_2 um, das in die Luft entweicht. Anders als bei der Denitrifikation entsteht durch die Nitrattammunifikation NH_4^+ als Endprodukt (Abbildung 2.3). Somit bleibt der Stickstoff weiterhin im Gewässer. Die Nitrattammunifikation ist ein langsam ablaufender Prozess. Die Bildungsrate von NH_4^+ ist nur so groß, wie NH_4^+ für den Aufbau organischer N-Verbindungen benötigt wird. Zur Nitrattammunifikation sind weniger Bakterien in der Lage als zur Denitrifikation. In der Natur dürfte die Nitrattammunifikation viel seltener auftreten als die Denitrifikation (Rheinheimer *et al.*, 1988; Rheinheimer, 1991).

Neben der klassischen Denitrifikation existiert in der Natur noch die Nitrifizierer-Denitrifikation. In der Nitrifizierer-Denitrifikation folgt nach der Oxidation von NH_4^+ zu NO_2^- die Reduktion von NO_2^- zu N_2O und N_2 (siehe Abbildung 2.3). Diese Reaktion wird nur durch eine Gruppe der Mikroorganismen, nämlich die autotrophen NH_4^+ -Oxidanten, durchgeführt. Die Nitrifizierer-Denitrifikation unterscheidet sich somit von der gekoppelten Nitrifikation-Denitrifikation, bei der sich verschiedene Gruppen von koexistierenden Mikroorganismen zusammen an der Transformation von NH_4^+ zum Endprodukt N_2 beteiligen.

Der erste Schritt der Nitrifizierer-Denitrifikation ist die Oxidation von NH_4^+ zu NO_2^- , die Nitrifikation. Bei der Denitrifikation als zweitem Pfad wird NO_2^- über NO und N_2O weiter zu N_2 reduziert. Die benötigten Enzyme sind die gleichen für die NH_4^+ -Oxidation wie für die Denitrifikation. Nitritreduktase scheint für die Reduktion von NO_2^- verantwortlich zu sein (Wrage *et al.*, 2001).

Die Nitrifizierer-Denitrifikation unterscheidet sich von der mit aerober Denitrifikation gekoppelten heterotrophen Nitrifikation. Enzyme, die bei der letzteren Nitrifikationsform (Oxidation von Nitrit) der heterotrophen Nitrifikation benutzt werden, sind andere als bei der Nitrifizierer-Denitrifikation. Auch wird NO_3^- bei der Nitrifizierer-Denitrifikation nicht produziert, dahingegen bei der

heterotrophen Nitrifikation-Denitrifikation durch die maßgeblichen heterotrophen Nitrifikanten (Wrage *et al.*, 2001).

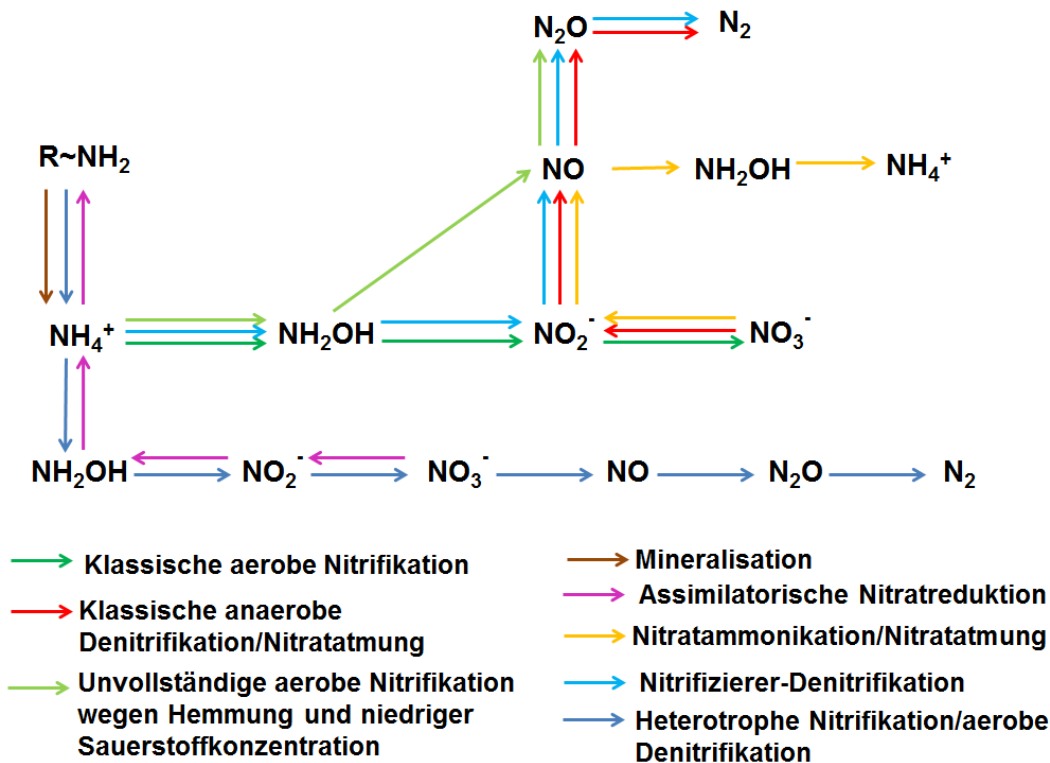


Abbildung 2.3: Pfade des Stickstoffkreislaufs.

2.2 Einflussfaktoren auf die Nitrifikation

Die Wachstumsrate nitrifizierender Bakterien wird insbesondere durch die Substrate (Ammonium und Nitrit), die Temperatur, den pH-Wert, den Sauerstoff und das Licht bestimmt (Prosser, 1990; Rheinheimer *et al.*, 1988; Chen *et al.*, 2006; Gujer, 2010; Bae *et al.*, 2002; Shammass, 1986; Belser, 1979; Ward *et al.*, 2011). Bei einzelnen Arten kommen biotopspezifische Faktoren wie z.B. die Salinität eines Gewässers hinzu. Die meisten Arten sind obligat aerob und wachsen nur in Gegenwart von Ammonium (Rheinheimer *et al.*, 1988).

Im Vergleich zu anderen Bakterien wachsen die nitrifizierenden Bakterien sehr langsam, auch bei optimalen Bedingungen (Bock *et al.*, 1986). Nitritoxidanten (NOB) reagieren empfindlicher als Ammoniumoxidanten (AOB) auf die Wassertemperatur und den pH-Wert (Wetzel, 2001). Die minimale Verdopplungszeit für Ammoniakoxidanten beträgt 7 Stunden und für Nitritoxidanten 13 Stunden (Wood, 1986; Rheinheimer *et al.*, 1988). Heterotrophe Nitrobacter wachsen noch langsamer als nitritoxidierende Nitrobacter. Wood (1986) gibt eine Verdopplungszeit von 65 Stunden für heterotrophe Nitrobacter an. Für den Aufbau von 1g Trockengewicht an AOB sp. werden 30 g NH_4 benötigt (Fuchs und Schlegel, 2006).

Nachfolgend werden die den Nitrifikationsprozess beeinflussenden Faktoren erläutert.

2.2.1 Wassertemperatur

Wie andere biologische Prozesse ist die Nitrifikation sehr stark von der Wassertemperatur abhängig (Xie *et al.*, 1999; EPA, 1993; Hellinga *et al.*, 1998; Hellinga *et al.*, 1999; van Hulle *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2006; Gujer, 2010; Bae *et al.*, 2002; Wild *et al.*, 1971; Quinlan, 1980). Sowohl das Wachstum der AOB als auch der NOB werden von der Wassertemperatur beeinflusst. Aus der Untersuchung von Zwietering *et al.* (1991) geht hervor, dass die erforderliche Temperatur für das Wachstum der meisten Ammonium- und Nitritoxidierer zwischen 5°C und 45°C liegt. Dies wurde von Grunditz und Dalhammar (2001) bestätigt. Allerdings können die Nitrifikanten nach Grunditz und Dalhammar (2001) auch noch bei Wassertemperaturen bis zu 50°C wachsen. Ist die Wassertemperatur kleiner als 5°C oder größer als 45°C, wird das Wachstum der Bakterien stark reduziert bzw. gehemmt.

Grunditz und Dalhammar (2001) und Bae *et al.* (2002) haben den Einfluss der Wassertemperatur auf die Ammoniumoxidation und Nitritoxidation getrennt untersucht. Beide Untersuchungen haben einen identischen optimalen Bereich für AOB zwischen 30°C und 40°C erbracht (Abbildung 2.4). Das Optimum lag bei 35°C, welches zu den Ergebnissen von Hellinga *et al.* (1999), Groeneweg *et al.* (1994) und Charley *et al.* (1980) sehr gute passte. Grunditz und Dalhammar (2001) und Bae *et al.* (2002) stellten fest, dass NOB etwas höhere Temperaturen bevorzugen als die AOB. Sie wachsen am besten im Bereich zwischen 35°C und 45°C und erreichen das Optimum bei 38°C (Abbildung 2.4). Bei gleicher Wassertemperatur haben die NOB eine größere Wachstumsrate als die AOB (Grunditz und Dalhammar, 2001; Bae *et al.*, 2002).

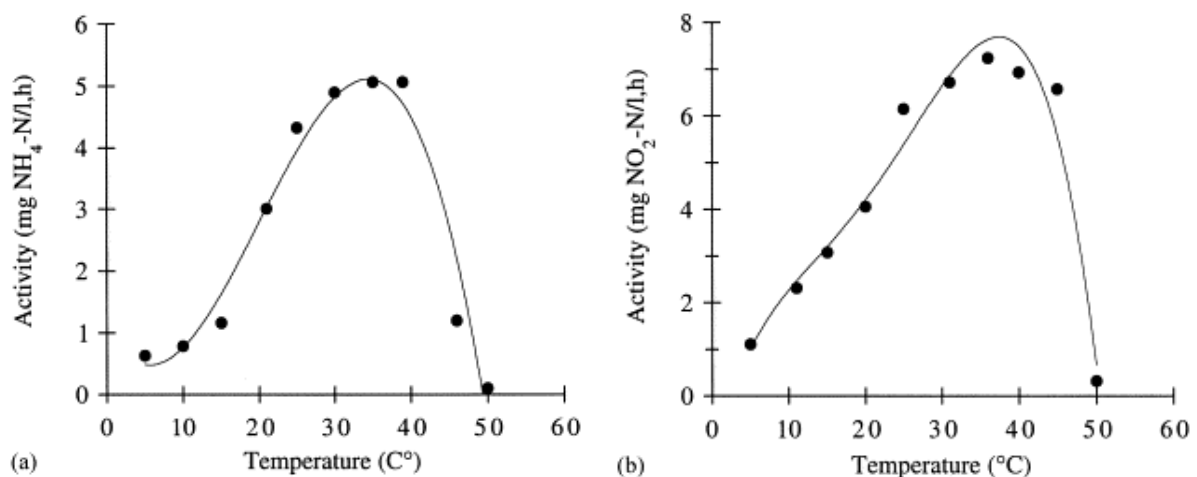


Abbildung 2.4: Einfluss der Wassertemperatur auf AOB (a) und auf NOB (b) (Grunditz und Dalhammar, 2001).

2.2.2 Sauerstoff

Der Sauerstoff ist der wichtigste Faktor für die biochemischen Reaktionen des Gewässers. Er wird von vielen Prozessen wie der Belüftung, dem Abbau, der Photosynthese und der Atmung der aquatischen Organismen beeinflusst. Für die Nitrifikation ist er eine Voraussetzung, da bei der Ammoniumoxidation 3,43 g O₂/g NH₄⁺-N und bei der Nitritoxidation 1,14 g O₂/g NO₂⁻-N verbraucht werden. Der Einfluss des Sauerstoffs auf die Nitrifikation wird von Wiesmann (1994), Munz *et al.* (2011), Chen *et al.* (2006), Gujer (2010) und Bae *et al.* (2002) behandelt. Die Autoren stellen eine steigende Oxidationsrate mit steigendem Sauerstoffgehalt fest.

Laut Bansal (1976) und Bae *et al.* (2002) werden die Nitrifikanten im Gewässer gehemmt, wenn der Sauerstoffgehalt unter 0,5 mg/L sinkt. Bae *et al.* (2002) und Peng und Zhu (2006) untersuchten den Einfluss des Sauerstoffs auf die AOB und NOB und stellten fest, dass NOB sensibler auf einen geringeren Sauerstoffgehalt im Gewässer reagiert. Wenn der Sauerstoffgehalt von 2,5 mg/L auf 0,5 mg/L reduziert war, nahm die Wachstumsrate der AOB um den Faktor 1,9 und der NOB um den Faktor 2,8 ab (Abbildung 2.5 a). Bei geringem Sauerstoffgehalt kann es im Gewässer zu einer Nitritanreicherung kommen, die auf viele Organismen toxisch wirken kann (Abeling, 1994; Shammass, 1986). Wheaton *et al.* (1994) und Chen *et al.* (2006) gaben die untere Grenze der Sauerstoffkonzentration für eine optimale Nitrifikation bei 2 mg/L an.

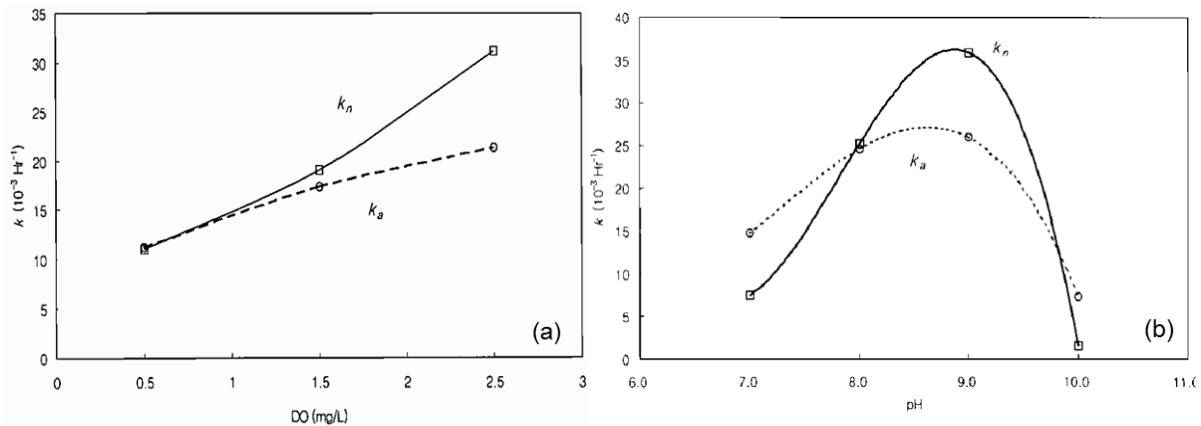


Abbildung 2.5: Einfluss des Sauerstoffs (a:), Einfluss des pH-Wertes (b) auf AOB (k_a) und NOB (k_n) (Bae *et al.*, 2002).

Im Gegensatz zu der Nitrifikation verläuft der biologische Abbau organischer Verbindungen sehr rasch. In der Regel sind schon nach 30 – 45 Minuten etwa 80 % der leicht abbaubaren Substanzen umgewandelt worden (Schwoerbel und Brendelberger, 2005). Da der Abbau organischer Verbindungen wie die Nitrifikation Sauerstoff benötigt, kann ein hoher Gehalt an organischen Verbindungen die Nitrifikation indirekt beeinträchtigen. Durch den organischen Abbau kann es zum Sauerstoffmangel kommen, der die später beginnende Nitrifikation hemmt.

2.2.3 pH-Wert

Die Tatsache, dass der pH-Wert die Nitrifikation sehr stark beeinflusst, wurde in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen (Munz *et al.*, 2011; Hellinga *et al.*, 1999; Kantartzi *et al.*, 2006; van Hulle *et al.*, 2007; EPA, 1993; Chen *et al.*, 2006; Gujer, 2010; Blackburne *et al.*, 2007; Bae *et al.*, 2002; Strauss *et al.*, 2002; Jiménez *et al.*, 2011). Der pH-Wert beeinflusst allerdings nicht nur die Bakterienaktivität, sondern auch das Gleichgewicht von $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ und $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$.

Prosser (1990) und Suzuki *et al.* (1974) nennen für den Wachstumsbereich für AOB einen pH-Wert zwischen 5,8 und 8,5 und für NOB einen pH-Wert zwischen 5,5 und 8,5, während Groeneweg *et al.* (1994) einen Bereich zwischen 5 und 11 für AOB angeben.

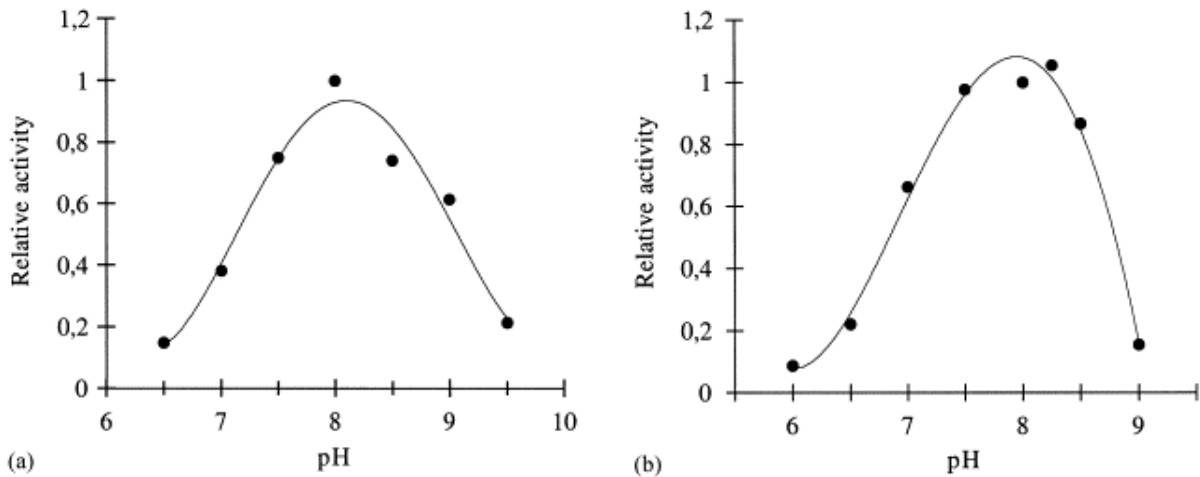


Abbildung 2.6: Einfluss des pH-Wertes auf AOB (a) und auf NOB (b) (Grunditz und Dalhammar, 2001).

Viele Autoren untersuchten den Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikanten und fanden den optimalen pH-Bereich sowohl für AOB als auch für NOB im leicht alkalischen Milieu (Quinlan, 1984; Antoniou *et al.*, 1990). Grunditz und Dalhammar (2001) untersuchten diesen Effekt im pH-Bereich zwischen 6,5 und 9,5 und unterschieden zwischen AOB und NOB. Sie stellten das Optimum des pH-Wertes bei 8,1 für AOB und bei 7,9 für NOB fest (Abbildung 2.6). Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den Ergebnisse von Boon und Laudelout (1962). In den Studien von Bae *et al.* (2002) und Jiménez *et al.* (2011) schwankte der untersuchte pH-Bereich zwischen 7 bzw. 4 und 10 (Abbildung 2.5 b, Abbildung 2.7 a). Das pH-Optimum beider Autoren liegt sehr nah beieinander und beträgt ca. 8,6, sowohl für AOB als auch für NOB. Dies stimmt sehr gut mit der Untersuchung von Siegrist und Gujer (1987) überein. Nach Jiménez *et al.* (2011) nimmt die Oxidationsrate von Nitrit mit steigendem pH-Wert zu. Bei pH-Werten kleiner als 6,2 findet keine Nitritoxidation statt. Nach Bae *et al.* (2002) ist bei einem pH-Wert kleiner als 8 die Oxidationsrate von AOB höher als die von NOB, während es zwischen 8 und ca. 10 umgekehrt ist.

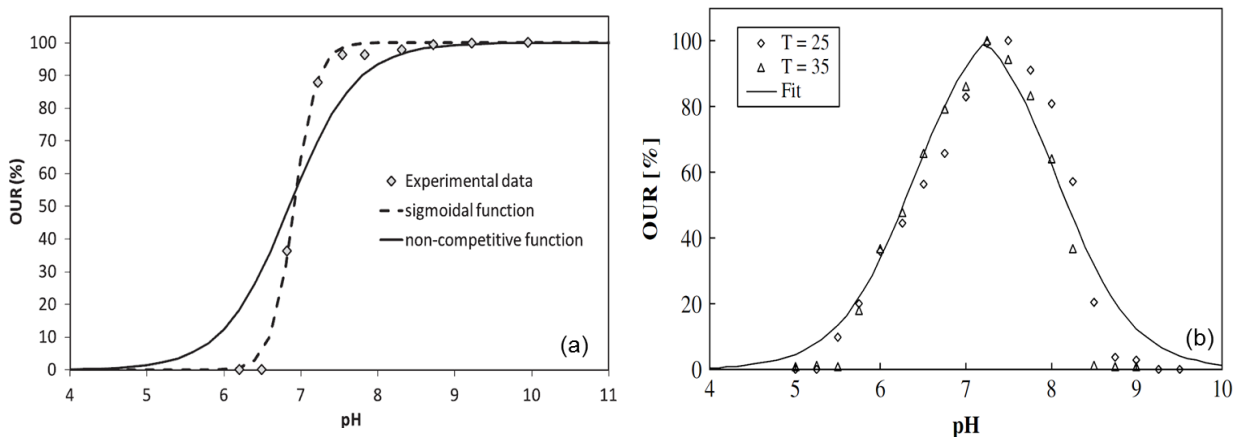


Abbildung 2.7: Einfluss des pH-Wertes auf NOB nach Jiménez *et al.* (2011) (a) und auf AOB nach van Hulle *et al.* (2007) (b); OUR: oxygen uptake rate (%).

In der Abbildung 2.7 b ist die spezifische Wachstumsrate von AOB in Abhängigkeit vom pH-Wert nach van Hulle *et al.* (2007) dargestellt. Nach dieser Abbildung liegt der optimale pH-Wert für das Wachstum der AOB bei ca. 7,2. Die Nitrifikation findet noch statt bei einem pH-Wert unter 6 aber nur minimal bei einem pH-Wert unter 5 und über 9. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Prosser (1990) überein. Boer und Kowalchuk (2001), Boer *et al.* (1995) und Allison und Prosser (1993) untersuchten die Fähigkeit von AOB und NOB, bei niedrigem pH-Wert Ammonium zu oxidieren. Sie stellten fest, dass sich diese Bakterien an die niedrigen pH-Werte adaptieren können. Nach Boer *et al.* (1995) kann bei einem pH-Wert von 4 eine Nitrifikation unter geeigneten Bedingungen stattfinden. Dies unterstützt die Ergebnisse von Hayatsu (1993) und Boer *et al.* (1991), die die Nitrifikation in sauren Böden untersuchten. Nach Jeschke *et al.* (2013) ist ein pH-Wert von 3 die untere Grenze für den Eintritt der Nitrifikation in Seen.

2.2.4 Andere Faktoren

Außer der Wassertemperatur, dem Sauerstoff und dem pH-Wert können andere Faktoren wie die Substrate, der Salzgehalt und das Licht die Nitrifikation beeinflussen. Auch die hydraulische Verweilzeit kann eine Rolle spielen.

Da Ammonium/Ammoniak und Nitrit/salpetrige Säure in einem Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert stehen, kann es zur Anreicherung von Ammoniak bei höheren pH-Werten bzw. von salpetriger Säure bei niedrigen pH-Werten kommen. Die Toleranz der Ammoniumoxidanten gegenüber **höheren Substratkonzentrationen** ist unterschiedlich ausgeprägt. Die Grenzkonzentration für das Einsetzen der Hemmung hängt von der vorhandenen Biomassekonzentration ab. Falls die Konzentration an salpetriger Säure einen Wert von ca. 2,8 mg/L HNO_2 übersteigt, erlahmen die Aktivitäten der NOB. Ab einer Ammoniakkonzentration von ca. 1,0 mg/L NH_3 wird die NOB-Gruppe zusätzlich gehemmt. Ab 150 mg/L NH_3 kann auch die AOB-Gruppe nicht mehr oxidieren (Abbildung 2.8) (Anthonisen *et al.*, 1976; Sellner, 1997; Rheinheimer *et al.*, 1988; Peng und Zhu, 2006). In natürlichen Gewässern dürften die Ammoniak- und die Nitritkonzentrationen jedoch kaum bis in den hemmenden Bereich ansteigen (Rheinheimer *et al.*, 1988).

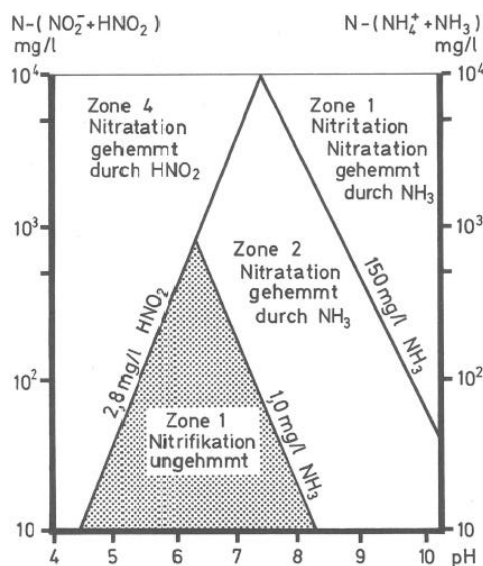


Abbildung 2.8: Die Hemmwirkung von NH_3 und HNO_2 auf die Nitrifikation in Abhängigkeit vom pH-Wert (Rheinheimer *et al.*, 1988).

In der Literatur wird eine Vielzahl von weiteren Substanzen genannt, die hemmend oder unterdrückend auf die Nitrifikation wirken (Tabelle 2.2). Die hohe Empfindlichkeit der Nitrifikanten gegenüber diesen Substanzen ist zum einen auf die geringe Wachstumsgeschwindigkeit und zum anderen auf das komplexe Enzymsystem zurückzuführen (Görner und Hübner, 2002; Rheinheimer *et al.*, 1988; Müller, 2013).

Tabelle 2.2: Darstellung einiger Nitrifikationsinhibitoren mit der jeweiligen Hemmkonzentration.

Substanz	Beschreibung	Referenz
Ammoniak	$\text{NH}_3 \geq 1 \text{ mg/L}$ für NOB $\text{NH}_3 \geq 150 \text{ mg/L}$ für AOB	Anthonisen <i>et al.</i> , 1976; Rheinheimer <i>et al.</i> , 1988, Peng und Zhu, 2006
Salpetrige Säure	$\text{HNO}_2 \geq 2,8 \text{ mg/L}$	Anthonisen <i>et al.</i> , 1976
Natriumchlorat	NaClO_3	Rheinheimer <i>et al.</i> , 1988; Hagopian und Riley, 1998
Natriumazid	NaN_3	Hagopian und Riley, 1998
Ethin (Acetylen)	C_2H_2	Hagopian und Riley, 1998
DIECA	Diethyl-dithiocarbamat	Frijlink <i>et al.</i> , 1992
Cr	$0,7 - 785 \text{ } \mu\text{g/L}$	Grunditz <i>et al.</i> , 1998
Ni	$3 - 860 \text{ } \mu\text{g/L}$	Grunditz <i>et al.</i> , 1998
Cu	$3 - 5.730 \text{ } \mu\text{g/L}$	Grunditz <i>et al.</i> , 1998
Zn	$3 - 1.000 \text{ } \mu\text{g/L}$	Grunditz <i>et al.</i> , 1998
Pb	$0,09 - 1.680 \text{ } \mu\text{g/L}$	Grunditz <i>et al.</i> , 1998
Cd	$0,01 - 20 \text{ } \mu\text{g/L}$	Grunditz <i>et al.</i> , 1998

Nur wenige Autoren haben den Effekt der **Salinität** auf die Nitrifikation untersucht. Erhöhte Salzgehalte in einem Gewässer können hemmend auf die Nitrifikation wirken. Kumar *et al.* (2011) und Furukawa *et al.* (1993) geben an, dass Nitrifikanten im Salzwasser mehr Anlaufzeit brauchen als im Süßwasser. Sie benötigen 2 bis 3 Monate Zeit, um sich in salzigen Bedingungen zu etablieren, während die Bakterien im Süßwasser nur 2 bis 3 Wochen brauchen. Nach Chen *et al.* (2006) reduziert sich die Abbaurate der Nitrifikanten im Salzwasser um 37%.

Da die Nitrifikanten für ihr langsames Wachstum bekannt sind, ist ihre Dichte in Gewässern mit längerer **Verweilzeit** wie Seen größer als in Fließgewässern (Pauer und Auer, 2000). In einem Fließgewässer befinden sich die Bakterien mehr im Sediment oder an den Oberflächen der Makrophyten. Gujer (2010) betrachtet die hydraulische Verweilzeit als einen möglichen Faktor. Die **Turbulenz** ist in Fließgewässern mitverantwortlich für die Dispersion- und Sedimentationsprozesse. Sie beeinflusst dadurch die Verteilung und Nitrifikationsrate der suspendierten und sessilen Nitrifikanten. Nach Chen *et al.* (2006) und Rheinheimer *et al.* (1988) kann die Turbulenz in einem Gewässer die Aktivität der Nitrifikanten und damit die Nitrifikationsrate erhöhen, dabei spielt die Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre eine wichtige Rolle.

Licht wirkt bereits bei niedrigen Intensitäten hemmend auf das Wachstum der Nitrifikanten. Je intensiver das Licht ist und je länger es einwirkt, desto stärker ist die Inaktivierung (Schön und Engel, 1962; Hagopian und Riley, 1998). Vanzella *et al.* (1989) hat den Einfluss von Licht auf die Ammonium- und Nitritoxidation von chemolithotrophen Bakterien (*AOB cryotolerans* und *NOB sp.*) untersucht und folgert, dass das Licht die Oxidationsaktivität hemmt. Bei einer Sonneneinstrahlung von 100 W/m^2 erreichen *AOB cryotolerans* nur 20% und *NOB sp.* 65% der maximalen Aktivität. Ab einer Sonneneinstrahlung von 600 W/m^2 beträgt die Oxidationsrate von NOB nur noch 20% der maximalen Rate. Eine lichtbedingte Hemmung der Nitrifikation ist in den oberflächennahen Zonen

der Gewässer mit starker Sonneneinstrahlung möglich (Rheinheimer *et al.*, 1988). Außerdem sind die Ammoniakoxidanten in der photischen Zone nicht in der Lage, mit dem Phytoplankton um Ammonium/Ammoniak zu konkurrieren (Rheinheimer, 1991).

2.2.5 Zusammenfassende Bewertung

Die Faktoren zur Beeinflussung der Nitrifikation und deren optimale Bereiche sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Da die Turbulenz, das Licht und die hydraulische Verweilzeit örtlich und durch den Naturraum vorgegeben sind, können sie nicht nennenswert beeinflusst werden. Dagegen kann auf anthropogene Faktoren wie Abwassereinleitungen eingewirkt werden. Durch die punktuellen Einleitungen von ungereinigten bzw. schlecht gereinigten Abwässern und diffusen Einträge von Stoffen gelangen häufig Substanzen, die die Nitrifikation direkt und indirekt beeinflussen, ins Gewässer. Abwässer mit hohem Gehalt an organischen Substanzen können den Sauerstoffgehalt verringern und somit die Sauerstoffverfügbarkeit für die Nitrifikation vermindern. Durch den Abbau organisch belasteter Abwässer kann eine hohe Konzentration von Ammonium und in Kombination mit einem alkalischen Milieu ein hoher Gehalt an Ammoniak hervorgerufen werden. Saure Böden und Einleitungen von sauren Abwässern können den pH-Wert des Gewässers vermindern. Diese Wirkungen können hemmend auf die Nitrifikation wirken, ebenso wie der Eintrag von Salz ins Gewässer, insbesondere nach einem starken Winter.

Tabelle 2.3: Optimaler Bereich der Faktoren zur Beeinflussung der Nitrifikation.

	Parameter	Optimaler Bereich
1	NH ₃	NH ₃ <1 mg/L
2	HNO ₂	HNO ₂ <2,8 mg/L
3	pH-Wert	leicht alkalisches Milieu
4	Temperatur	30°C - 40°C
5	Sauerstoff	> 2 mg/L
6	Licht	je weniger, desto besser
7	hydraulische Verweilzeit	je länger, desto besser
8	Turbulenz	mit Turbulenz besser
9	Salinität	bei niedrigen Salzkonzentrationen besser

3 Stand des Wissens zu Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation

Die Nitrifikanten sind autotroph und bauen ihre Zellsubstanz aus CO₂ auf. Für den Aufbau bzw. das Wachstum wird Energie gebraucht. Sie wird aus der Oxidation reduzierter anorganischer Verbindungen (Ammonium und Nitrit) gewonnen. Da die Oxidation von Ammonium und Nitrat mit dem Wachstum der Bakterien verbunden ist, wird in der Modellierung die Wachstumsrate auch Nitrifikationsrate genannt, insbesondere wenn die Nitrifikanten mitsimuliert werden.

3.1 Simulation des Einflusses der Wassertemperatur

Wie im Kapitel 2.2.1 beschrieben, hängen die meisten biochemischen Prozesse im Gewässer von der Wassertemperatur ab. Bis zur optimalen Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Nach dem jetzigen Stand wird der Einfluss der Wassertemperatur entweder in Bezug auf eine Referenztemperatur oder auf eine optimale Temperatur simuliert. Die Referenztemperatur liegt meistens bei 20°C oder 15°C, und die optimale Temperatur ist die Temperatur, bei der die Bakterien ihre größte Leistung vollbringen. Wird die Referenztemperatur gewählt, kann der Einflussfaktor größer als 1 sein. Wird die optimale Temperatur gewählt, liegt der Einflussfaktor zwischen 0 und 1. Die Rate der Nitrifikation kann mit folgender allgemeinen Gleichung berechnet werden (Chapra, 1997):

$$K(T) = k \cdot \theta(T) \quad 3.1$$

mit:

k: Rate bei Referenztemperatur oder optimale Temperatur (d⁻¹)

T: Temperatur (°C)

$\theta(T)$: Temperatur-Einflussfaktor (-)

k ist die Rate bei der Referenztemperatur oder der optimalen Temperatur. Die Raten werden der Literatur entnommen. Es existieren einige Ansätze zur Simulation des Temperatureinflusses mit der Referenztemperatur (Tabelle 3.1). Bei den Ansätzen 1 bis 4 in der Tabelle 3.1 verläuft der Temperatureinfluss exponentiell mit der Wassertemperatur. Die bekannteste Gleichung ist das Theta-Modell (Tabelle 3.1, Nr.1), das von der Arrhenius-Gleichung abgeleitet ist. Der Theta-Wert θ liegt im Bereich zwischen 1 und 1,1 (Chapra, 1997). Die Referenztemperatur von ca. 20°C oder 15°C ermöglicht eine Vergleichbarkeit der angesetzten Raten mit anderen Untersuchungen.

Im ATV-Modell (Müller, 2001) wird der Einfluss der Wassertemperatur an eine Referenztemperatur von ca. 21°C verknüpft und mit der Gleichung Nr. 5 in der Tabelle 3.1 berechnet. Der Einflussfaktor erreicht seinen maximalen Wert von 1,5 bei einer Temperatur von 32°C und nimmt dann mit steigender Temperatur ab.

In der Abbildung 3.1 a sind die in der Tabelle 3.1 aufgelisteten Gleichungen grafisch dargestellt.

Tabelle 3.1: Gleichungen zur Simulation des Temperatureinflusses in Bezug auf die Referenztemperatur (T in °C).

Nr.	Bakterien	Einflussfaktor	Referenztemperatur	Quellen
1	Nitrifikanten	$\Theta^{(T-20)}$ mit: $\Theta = 1 \text{ bis } 1,1$	20	Chapra, 1997; Shammas, 1986; Xie <i>et al.</i> , 1999
2	Für AOB	$10^{(0,0413T-0,944)}$	23	Knowles <i>et al.</i> , 1965; Yanmin, 2011
3	Für NOB	$10^{(0,0255T-0,492)}$	20	Knowles <i>et al.</i> , 1965; Yanmin, 2011
4	Nitrifikanten	$e^{0,098(T-15)}$	15	Downing und Knowles, 1966; Fritz <i>et al.</i> , 1979; Rheinheimer <i>et al.</i> , 1988; EPA, 1993; Senzia <i>et al.</i> , 2002; Colomer und Rico, 1993
5	Nitrifikanten	$0,15 + 1,35e^{-3,29 \left[\frac{T-32}{32} \right]^2}$	21	Müller, 2001

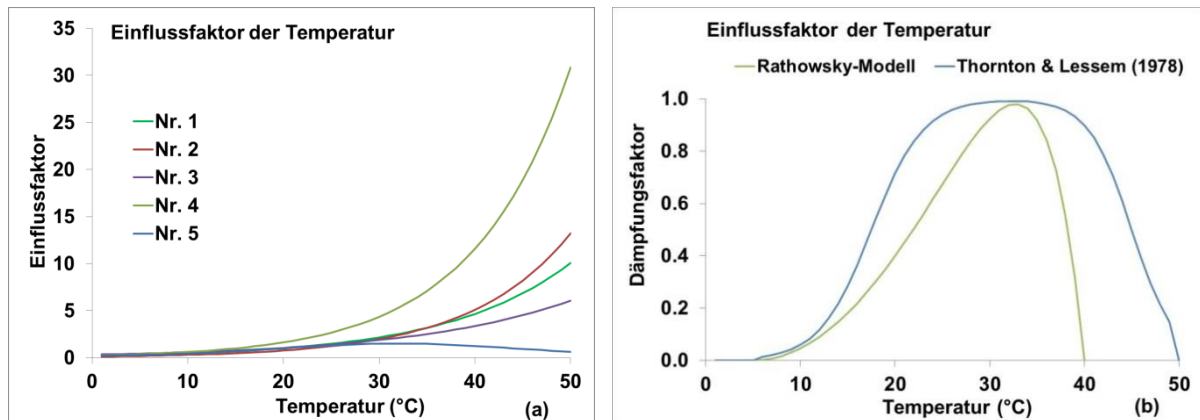


Abbildung 3.1 (a): Einflussfaktor der Wassertemperatur, Erläuterungen zu Nummern der Kurven sind in der Tabelle 3.1 zu finden; (b): Einflussfaktor nach Rathowsky-Modell (Zwietering *et al.*, 1991) und Thornton und Lessem (1978).

Zwietering *et al.* (1991) simulierten das bakterielle Wachstum in Abhängigkeit von der Wassertemperatur und nutzten dazu die von Rathowsky entwickelte Gleichung. Diese wurde von van Hulle *et al.* (2007) zur Simulation der Nitrifikation angewandt. Es gilt:

$$\phi = \begin{cases} [b(T - T_{\min})]^2 \{1 - e^{c(T - T_{\max})}\}, & T_{\min} < T < T_{\max} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad 3.2$$

mit:

T_{\min}, T_{\max} : minimale und maximale Wassertemperatur, bei der das Wachstum vorhanden ist

b, c: kalibrierte Konstanten

Wie im Kapitel 2.2.1 erwähnt, wachsen die Nitrifikanten optimal im Bereich zwischen 35°C und 45°C. Unter diesem Bereich nimmt ihre Leistung ab. Daraus haben Thornton und Lessem (1978) einen gegenüber der Gleichung 3.2 verbesserten Algorithmus zur Anpassung der biologischen Rate veröffentlicht. Es sind 4 Temperaturen und 4 entsprechende Faktoren zu definieren, aus denen ein steigender Ratemultiplikator und ein fallender Ratemultiplikator berechnet werden können. Die Multiplikation des steigenden Ratemultiplikators mit dem fallenden Ratemultiplikator ergibt den Einflussfaktor. Mit dem Ansatz von Thornton und Lessem (1978) kann ein optimaler Bereich definiert werden. Es gelten die Gleichungen:

$$\begin{cases} \phi_T = 0 & \text{wenn } T \leq T_1 \\ \phi_T = \phi_{Tr} \cdot \phi_{Tf} & \text{wenn } T_1 < T < T_4 \\ \phi_T = 0 & \text{wenn } T \geq T_4 \end{cases} \quad 3.3$$

$$\phi_{Tr} = \frac{K_1 \cdot e^{\gamma_{Tr}(T-T_1)}}{1 + K_1 \cdot (e^{\gamma_{Tr}(T-T_1)} - 1)} \quad 3.4$$

$$\phi_{Tf} = \frac{K_4 \cdot e^{\gamma_{Tf}(T_4-T)}}{1 + K_4 \cdot (e^{\gamma_{Tf}(T_4-T)} - 1)} \quad 3.5$$

$$\gamma_{Tr} = \frac{1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2(1 - K_1)}{K_1(1 - K_2)} \quad 3.6$$

$$\gamma_{Tf} = \frac{1}{T_4 - T_3} \ln \frac{K_3(1 - K_4)}{K_4(1 - K_3)} \quad 3.7$$

mit:

K_1 bis K_4 : Faktoren für die entsprechende Wassertemperatur T_1 bis T_4

ϕ_{Tr} : steigender Temperaturmultiplikator

ϕ_{Tf} : fallender Temperaturmultiplikator

Für die Ansätze nach Rathowsky und Thornton und Lessem (1978) muss die Rate für eine optimale Temperatur, aber keine Bezugstemperatur definiert werden. Der Einflussfaktor liegt im Bereich zwischen 0 und 1, wobei 1 keine Hemmung bedeutet. Die beiden Ansätze sind geeignet für Gewässer bzw. Systeme, deren Temperatur sich außerhalb des optimalen Bereichs in beide Richtungen viel ändert. Das Arrhenius-Modell wird häufig benutzt, wenn die beobachteten Temperaturen im Simulationszeitraum niedriger sind als die optimale Temperatur.

3.2 Simulation des Einflusses des Sauerstoffs und der Substratkonzentrationen

Die Substratabhängigkeit des Wachstums der Mikroorganismen wird durch eine Michaelis-Menten-Gleichung, bekannt als Monod-Gleichung, beschrieben (Chapra, 1997; Hellinga *et al.*, 1999; Sin und Vanrolleghem, 2006; Kampschreur *et al.*, 2007). Die empirische Funktion zeigt einen hyperbolischen Verlauf (Dellweg, 1987):

$$\phi_{DO}(t) = \frac{DO(t)}{k_{sDO} + DO(t)} \quad 3.8$$

$$\phi_{NH_4}(t) = \frac{NH_4(t)}{k_{sNH_4} + NH_4(t)} \quad 3.9$$

$$\phi_{NO_2}(t) = \frac{NO_2(t)}{k_{sNO_2} + NO_2(t)} \quad 3.10$$

mit:

DO: Sauerstoffgehalt (mgO₂/L)

k_{sNH₄}: Halbsättigungskonstante des Ammoniumstickstoffs für das Wachstum der Ammoniumoxidierer (mgNH₄⁻-N/L)

k_{sNO₂}: Halbsättigungskonstante des Nitrits für das Wachstum der Nitritoxidierer (mgNO₂⁻-N/L)

k_{sDO}: Halbsättigungskonstante des Sauerstoffs für Nitrifikanten (mgO₂/L)

Die Halbsättigungskonstante gibt die Substratkonzentration an, bei der die Umsatzgeschwindigkeit (Rate) 50% der maximalen Leistung ($k = \frac{1}{2} \cdot k_{\max}$) entspricht, die also bei Halbsättigung vorliegt. Die Michaelis-Menten-Theorie erlaubt eine quantitative Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der vorhandenen Substratkonzentration. Bis ein Sättigungswert (Maximalreaktionsgeschwindigkeit k_{\max}) bei hohen Konzentrationen erreicht wird, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Substratkonzentration zu. Bei sehr hohen Substratkonzentrationen erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit einen maximalen Wert, d.h. k_{\max} wird asymptotisch erreicht (Dellweg, 1987). Zusammengefasst liegt eine Reaktion erster Ordnung bei niedriger Substratkonzentration vor (Substratkonzentration ist viel kleiner als seine Halbsättigungskonstante), d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist nahezu linear abhängig von der Substratkonzentration (Dellweg, 1987). Bei hoher Substratkonzentration wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration unabhängig. Die Reaktion gilt dann als Reaktion nullter Ordnung. Abbildung 3.2 zeigt dazu Beispiele der Einflussfaktoren des Sauerstoffs (a), des Ammoniums (b) und des Nitrits (c), wenn die Halbsättigungskonstante des Sauerstoffs, des Ammoniumstickstoffs und des Nitrits 1,0 mg/L, 0,5 mgN/L und 0,05 mgN/L entsprechen. Die Halbsättigungskonstanten werden durch die Kalibrierung angepasst.

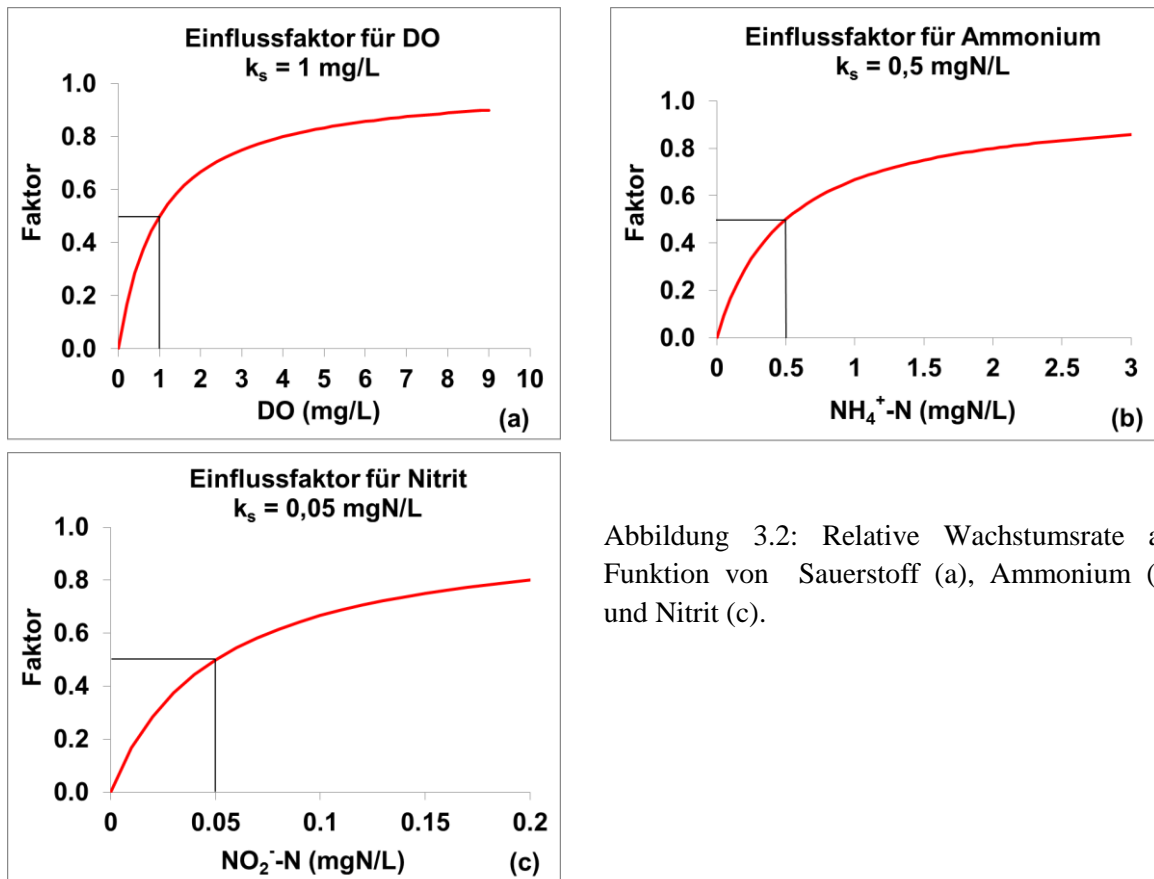


Abbildung 3.2: Relative Wachstumsrate als Funktion von Sauerstoff (a), Ammonium (b) und Nitrit (c).

Nach Bae *et al.* (2002) reagieren die Nitritoxidation sensibler auf den Sauerstoffmangel als die Ammoniumoxidation. Die Autoren legen den Bereich der Sauerstoff-Halbsättigungskonstante für AOB und NOB zwischen 0,25 und 1,3 mg/L.

3.3 Simulation des Einflusses des pH-Wertes

Kapitel 2.2.3 beschreibt, wie stark der pH-Wert die Nitrifikation beeinflussen kann. Verschiedene Modellansätze zur Simulation des pH-Einflusses auf die Nitrifikation wurden in den letzten Jahren intensiver untersucht. Siegrist und Gujer (1987) haben den pH-Einfluss auf die Nitrifikation in einem Biofilmreaktor mit der Gleichung 3.11 nachgebildet. Die beiden Autoren gaben an, dass kaum eine Nitrifikation stattfindet, wenn der pH-Wert kleiner als 4,5 ist. Die maximale Rate wird bei einem pH-Wert von 8,5 erreicht und bleibt konstant mit steigendem pH-Wert. Der Wert von 6,5 in dieser Gleichung ist der pH-Wert, bei dem der Einflussfaktor 0,5 entspricht. Chlot *et al.* (2011) modifizierten den Ansatz von Siegrist und Gujer (1987) und veröffentlichten die Gleichung 3.12, die sich nur geringfügig von der ursprünglichen Gleichung unterscheidet:

$$\phi_{\text{pH}} = \frac{1}{1 + 10^{(6,5 - \text{pH})}} \quad 3.11$$

$$\phi_{\text{pH}} = \frac{1}{1 + 100^{(6,6 - \text{pH})}} \quad 3.12$$

Im Rahmen einer Untersuchung der Populationsdynamik im biologischen System lieferten Downing und Knowles (1966) die Gleichung 3.13, die später in mehreren Publikationen verwendet wurde (Senzia *et al.*, 2002; Fritz *et al.*, 1979; Colomer und Rico, 1993; EPA, 1993):

$$\phi_{\text{pH}} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \text{pH} < 6 \\ 1 - 0,833 \cdot (7,2 - \text{pH}) & \text{wenn } 6 \leq \text{pH} < 7,2 \\ 1 & \text{wenn } \text{pH} \geq 7,2 \end{cases} \quad 3.13$$

Nach dem Ansatz von Downing und Knowles (1966) beginnt die Nitrifikation bei einem pH-Wert von 6 und erreicht ihr Maximum bei pH-Wert 7,5. Im pH-Bereich zwischen 6 und 7,5 nimmt die Rate rapide zu. Über einem pH-Wert von 7,5 bleibt die maximale Rate wie bei den zwei o.g. Ansätzen mit steigenden pH-Werten konstant.

Jiménez *et al.* (2011) definieren eine Halbsättigungskonstante für die Simulation des Einflusses des pH-Wertes auf die Rate der Nitritoxidation (Gleichung 3.14). Mit dem kalibrierten Parameter A_{pH} kann die Verlaufskurve ein wenig angepasst werden. Im Allgemeinen unterscheidet sich der Verlauf nicht viel von dem Ansatz von Siegrist und Gujer (1987), Chlot *et al.* (2011) und Downing und Knowles (1966). Grafisch werden die 4 Ansätze in der Abbildung 3.3 a dargestellt. Zur Darstellung des Ansatzes von Jiménez *et al.* (2011) wurde für k_{pH} ein Wert von 7,0 und für A_{pH} ein Wert von 4,0 gewählt.

$$\phi_{\text{pH}} = \frac{1}{1 + e^{[A_{\text{pH}}(k_{\text{pH}} - \text{pH})]}} \quad 3.14$$

mit:

k_{pH} : Halbsättigungskonstante des pH-Wertes

A_{pH} : kalibrierter Parameter (bestimmt die Steigung der Kurve)

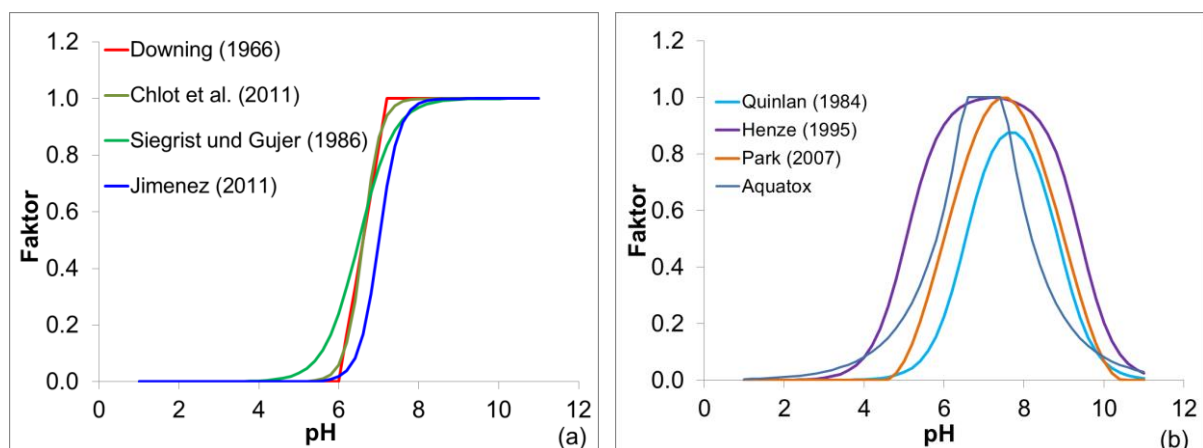


Abbildung 3.3: Einflussfaktoren der pH-Werte.

Das Gewässergütemodell AQUATOX (Park und Clough, 2012) ist das einzige vorhandene Modell, das grundsätzlich den pH-Einfluss auf die Nitrifikation berücksichtigt. Der Ansatz ist allerdings sehr

einfach. Der Nutzer definiert den optimalen Bereich der Nitrifikation. Im optimalen Bereich hat der pH-Wert keinen Effekt auf die Nitrifikation, so entspricht der Einflussfaktor einem Wert von 1,0. Wenn der pH-Wert außerhalb des optimalen Bereiches liegt, kommt es zu einem exponentiellen Abfall der Nitrifikationsleistung. Die Kurve des pH-Einflussfaktors von AQUATOX in der Abbildung 3.3 b hat einen pH-optimalen Bereich zwischen 6,5 und 7,5.

$$\phi_{\text{pH}} = \begin{cases} e^{\text{pH}-\text{pH}_{\text{Min}}} & \text{wenn } \text{pH} < \text{pH}_{\text{Min}} \\ e^{\text{pH}_{\text{Max}}-\text{pH}} & \text{wenn } \text{pH} > \text{pH}_{\text{Max}} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad 3.15$$

mit:

pH_{Min}: untere Grenze des optimalen pH-Bereichs

pH_{Max}: obere Grenze des optimalen pH-Bereichs

Quinlan (1984) stellte einen Ansatz nach einer Gaußkurve zur Simulation des Wachstums von AOB (Gleichung 3.16) auf. Nach dem Quinlan-Ansatz ist der Enzym-Substrat-Komplex (EHS) bei der Nitrifikation von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich deshalb mit der Wasserstoffionenkonzentration. Die Konstanten pK1 und pK2 im Quinlan-Ansatz sind negative Logarithmen der Säuredissoziationskonstanten K1 und K2 und sind abhängig von der Wassertemperatur. Die Konstanten K1 und K2 repräsentieren die Ionisierung des EHS. Die davon abgeleiteten Parameter pK1 und pK2 beschreiben die pH-Werte, bei denen Nitrifikationsleistung halbmaximal ist.

Obwohl der Quinlan-Ansatz realistischer als zum Beispiel das AQUATOX-Modell scheint, hat es auch einen Nachteil. Der Einflussfaktor kann nie den maximalen Wert ($\phi = 1$) erreichen, da das Verhältnis in der Gleichung 3.16 immer kleiner als 1 ist (Park *et al.*, 2007). Zur Darstellung des Quinlan-Ansatzes in Abbildung 3.3b wurde für pK1 ein Wert von 6,54 und für pK2 ein Wert von 8,85 verwendet.

$$\phi_{\text{pH}} = \frac{1}{(1 + 10^{(\text{pK1}-\text{pH})} + 10^{(\text{pH}-\text{pK2})})} \quad 3.16$$

Henze *et al.* (1995) simulierten den aeroben Abbau organischer Substanzen in Abhängigkeit von dem pH-Wert mit der Gleichung 3.17. Des Nachteils im Quinlan-Ansatz bewusst, haben Kayombo *et al.* (2005), Volcke (2006) und van Hulle *et al.* (2007) den Ansatz von Henze *et al.* zur Simulation der Nitrifikation angewandt:

$$\phi_{\text{pH}} = \frac{K_{\text{pH}}}{K_{\text{pH}} - 1 + 10^{(\text{pH}_{\text{opt}}-\text{pH})}} \quad 3.17$$

mit:

K_{pH}: pH-Konstante

pH_{opt} : optimaler pH-Wert für die Nitrifikation

Zur Darstellung der Gleichung 3.17 in der Abbildung 3.3 b wurde für pH_{opt} ein Wert von 7,2 und für K_{pH} ein Wert von 150 gewählt. Mit Hilfe der pH-Konstanten können die Halbsättigungskonstanten des pH-Wertes für die steigende und fallende Kurve berechnet werden:

$$pH(50\%min) = pH_{opt} - \log_{10}(K_{pH}) \quad 3.18$$

$$pH(50\%max) = pH_{opt} + \log_{10}(K_{pH}) \quad 3.19$$

Der Ansatz von Henze kann den Fehler im Quinlan-Ansatz beseitigen. Es existiert aber ein anderes Problem. Der Einflussfaktor ist immer größer als Null (Abbildung 3.3 b), d.h. die Nitrifikation findet bei allen pH-Werten statt (Park *et al.*, 2007). In der Wirklichkeit oxidieren die Nitrifikanten nur in einem bestimmten pH-Bereich (siehe Kapitel 2.2.3).

Park *et al.* (2007) haben einen empirischen Ansatz zur Simulation der Abhängigkeit der maximalen Nitrifikationsrate vom pH-Wert erstellt. Ziel war, die Nachteile von Quinlan (1984) und Henze *et al.* (1995) zu beseitigen. Der Ansatz nach Park ist von 2 Faktoren abhängig, dem optimalen pH-Wert und der Variationsbreite, mit der die Halbsättigungskonstante des pH-Wertes definiert wird. Ein gemeinsamer Aspekt der drei Ansätzen nach Park *et al.* (2007), Henze *et al.* (1995) und Quinlan (1984) ist der symmetrische Verlauf der steigenden und fallenden Kurven, wobei in der Mitte das Optimum liegt. Die Variationsbreite kann mit den drei Ansätzen individuell bestimmt werden. Es gelten folgende Gleichungen nach dem Park-Ansatz:

$$\phi_{pH} = \begin{cases} \frac{1 + \cos\left[\frac{\pi}{w}(pH - pH_{opt})\right]}{2} & \text{wenn } pH_{opt} - w \leq pH \leq pH_{opt} + w \\ 0 & \text{wenn } pH < pH_{opt} - w \text{ oder } pH > pH_{opt} + w \end{cases} \quad 3.20$$

mit:

pH_{opt} : optimaler pH-Wert

w: pH-Variationsbreite

Der Verlauf des Ansatzes nach Park *et al.* (2007) ist in der Abbildung 3.4 grafisch dargestellt. Die Variationsbreite und der optimale pH-Wert liegen jeweils bei 3,0 und 7,5.

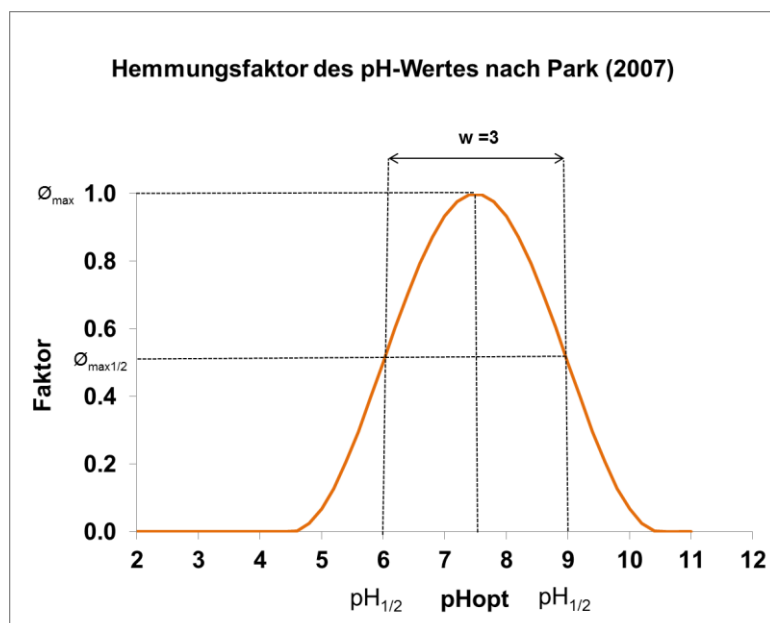


Abbildung 3.4: Darstellung des Ansatzes von Park *et al.* (2007).

Da der Park-Ansatz im Vergleich zu den anderen Ansätzen zur Berechnung des pH-Einflusses nach der Ansicht der Autorin am besten geeignet ist, wird er zur Nachbildung der Versuchsergebnissen verschiedener Literaturquellen angewandt. Die Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 zeigen die gemessenen pH-Einflussfaktoren verschiedener Literaturquellen und die berechneten pH-Einflussfaktoren nach dem Park-Ansatz. Die Messwerte wurden aus Abbildungen der entsprechenden Literaturquellen abgelesen. Es ist ersichtlich, dass der Park-Ansatz den pH-Einflussfaktor gut bis sehr gut nachbilden kann, sowohl für AOB als auch für NOB. Die Ergebnisse der Nachbildung sind in der Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Berechnung des pH-Einflussfaktors nach dem Park-Ansatz.

	AOB		NOB	
	pHopt	w	pHopt	w
Suzuki <i>et al.</i> , 1974	8,1	2,7		
Grunditz und Dalhammar, 2001	8,0	2,0	8	2,6
Xie <i>et al.</i> , 1999	8,4	2,6		
Prosser, 1990	7,2	2,4		
Bae <i>et al.</i> , 2002	8,4	3,0	8,7	2,3
van Hulle <i>et al.</i> , 2007	7,1	1,8		
Boon und Laudelout, 1962			7,7	2,6

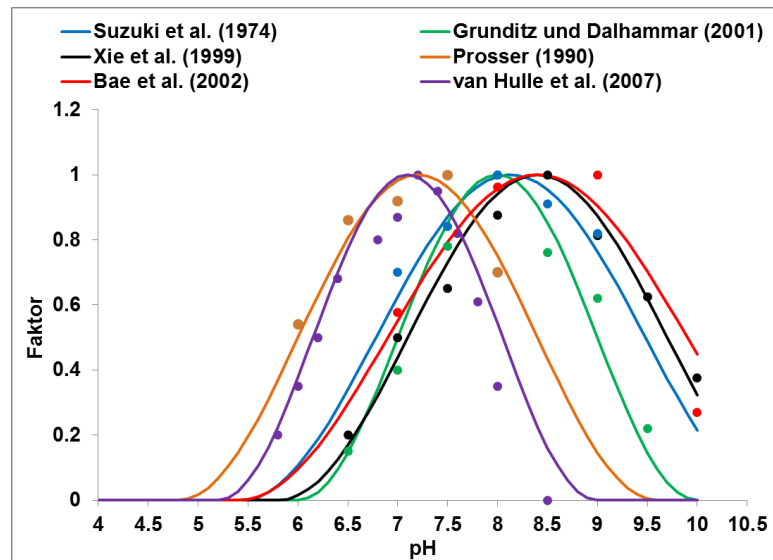


Abbildung 3.5: Berechnung des pH-Einflussfaktors für AOB nach dem Park-Ansatz (Gleichung 3.2). Die eingetragenen Punkte sind die gemessenen Daten aus den entsprechenden Literaturquellen.

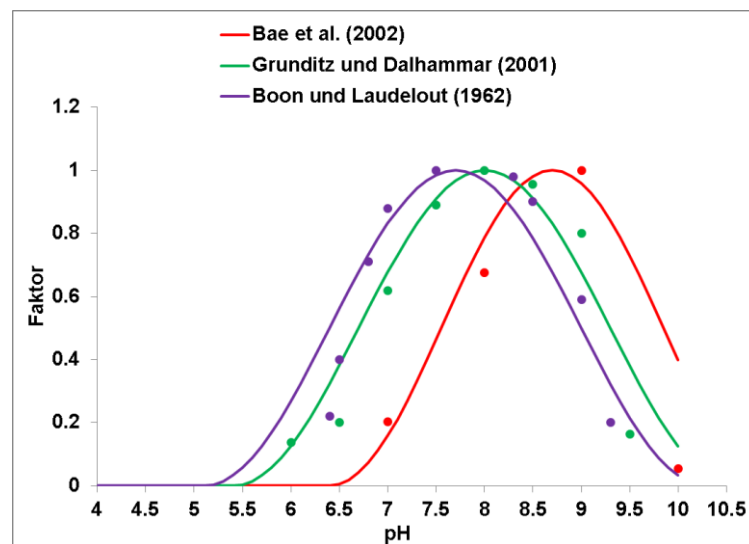


Abbildung 3.6: Berechnung des pH-Einflussfaktors für NOB nach dem Park-Ansatz (3.2). Die eingetragenen Punkte sind die gemessenen Daten aus den entsprechenden Literaturquellen.

3.4 Vergleichende Bewertung der in der Literatur vorhandenen Prozessgleichungen zur Simulation der gesamten Nitrifikation

3.4.1 Ansätze in der Fachliteratur

In einigen Publikationen wurde die Kinetik der Ammoniumoxidation parallel mit der Kinetik der Nitritation untersucht (Siegrist und Gujer, 1987; Hellings *et al.*, 1998; Wett und Rauch, 2003; Pambrun *et al.*, 2006; Kampschreur *et al.*, 2007; Moussa *et al.*, 2005; Sin und Vanrolleghem, 2006; Volcke, 2006; Kaelin *et al.*, 2009; Henze *et al.*, 2000). In den dort verwendeten Gleichungen werden entweder die Bakterien oder die Substrate behandelt. Die Gemeinsamkeit dieser Gleichungen ist die Abhängigkeit der maximalen Oxidationsrate bzw. Wachstumsrate von dem Sauerstoff und dem Substrat nach Michaelis-Menten. Bezüglich des tatsächlichen Substrates weichen die Konzepte voneinander ab. In den meisten Ansätzen ist Ammonium bzw. Nitrit das Substrat für AOB bzw. NOB. Einige Ansätze betrachten wiederum das frei undissoziierte Ammoniak NH_3 und die salpetrige Säure HNO_2 als Substrat (Hellings *et al.*, 1999; Pambrun *et al.*, 2006; Volcke, 2006; van Hulle *et al.*, 2007). Nach diesen Autoren kann ein zu hoher Ammoniakgehalt bzw. ein zu hoher Gehalt an salpetriger Säure das Wachstum von AOB bzw. NOB hemmen. Die Ansätze bzw. Gleichungen sind in der Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 aufgeführt. In der Tabelle 3.6 werden renommierte Gewässergütemodelle bezüglich Nitrifikationsbausteine verglichen.

Bezüglich des pH-Einflusses gibt es unterschiedliche Ansätze, die in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben wurden. Die Nitrifikation findet am besten im optimalen Bereich statt; außerhalb des Bereiches nimmt die Rate ab. Die meisten Gleichungen vernachlässigen den pH-Einfluss, einige benutzen ganz einfache Ansätze. Untersuchungen von Volcke (2006) und van Hulle *et al.* (2007) haben mit der glockenförmigen Funktion nach dem Ansatz von Henze *et al.* (1995) den pH-Einfluss simuliert. Dieser Ansatz hat den Nachteil, dass die Nitrifikation bei jedem pH-Wert stattfindet.

Tabelle 3.3: Vorhandene Ansätze zur Simulation der Ammoniumoxidation.

Senzia <i>et al.</i> , 2002; Fritz <i>et al.</i> , 1979; Chlot <i>et al.</i> , 2011; Colomer und Rico, 1993	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = - \frac{K_{\text{max}}^{\text{AOB}}}{\phi_{\text{CN}_{\text{AOB}}}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{k_s^{\text{NH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_T \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{AOB}$ <p>$\phi_{\text{CN}_{\text{AOB}}}$: Effizienzfaktor für Ammoniumoxidierer</p>
Siegrist und Gujer, 1987	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{k_s^{\text{NH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{AOB}$
van Hulle <i>et al.</i> , 2007	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_3}{k_s^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{k_I^{\text{NH}_3}}{k_I^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{k_I^{\text{HNO}_2}}{k_I^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_T \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{AOB}$ <p>$k_I^{\text{NH}_3}$: Hemmkonstante des Ammoniaks für AOB (mgNH₃-N/L), Einfluss auf das maximale Wachstum</p> <p>$k_I^{\text{HNO}_2}$: Hemmkonstante der salpetrigen Säure für AOB (HNO₂-N/L), Einfluss auf das maximale Wachstum</p>
Hellinga <i>et al.</i> , 1998; Hellinga <i>et al.</i> , 1999	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_3}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{k_I^{\text{HNO}_2}}{k_I^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{AOB}$
Wett und Rauch, 2003	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{k_s^{\text{NH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \frac{k_I^{\text{NH}_3}}{k_I^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{k_I^{\text{HNO}_2}}{k_I^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_T \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{AOB}$
Pambrun <i>et al.</i> , 2006	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_3}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3 + \frac{(\text{NH}_3)^2}{k_{I_{\text{AOB}}}^{\text{NH}_3}}} \cdot \frac{k_I^{\text{HNO}_2}}{k_I^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{AOB}$
Kampschreur <i>et al.</i> , 2007; Moussa <i>et al.</i> , 2005; Sin und Vanrolleghem, 2006	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{NH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{AOB}$
Volcke, 2006	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_3}{k_s^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{k_I^{\text{HNO}_2}}{k_I^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{AOB}$
Kaelin <i>et al.</i> , 2009; Makinia, 2010	$\frac{\partial \text{AOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{AOB}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{NH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{s_{\text{AOB}}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{AOB}$

Tabelle 3.4: Vorhandene Ansätze zur Simulation der Nitritoxidation.

Siegrist und Gujer, 1987	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{NOBmax}} \cdot \frac{\text{NO}_2}{k_{\text{sNOB}}^{\text{NO}_2} + \text{NO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{NOB}$
Jiménez <i>et al.</i> , 2011	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{NOBmax}} \cdot \frac{\text{NO}_2}{k_{\text{sNOB}}^{\text{NO}_2} + \text{NO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{NOB}$
Hellinga <i>et al.</i> , 1998; Hellinga <i>et al.</i> , 1999	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{HNO}_2}{k_{\text{s}}^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2 + \frac{\text{HNO}_2^2}{k_{\text{I}}^{\text{HNO}_2}}} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NOB}$ <p>$k_{\text{I}}^{\text{HNO}_2}$: Hemmkonstante der salpetrigen Säure für NOB (HNO_2-N/L), Einfluss auf das maximale Wachstum</p>
Wett und Rauch, 2003	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{NO}_2} \cdot \frac{\text{NO}_2}{k_{\text{sNOB}}^{\text{NO}_2} + \text{NO}_2} \cdot \frac{k_{\text{I}}^{\text{NH}_3}}{k_{\text{I}}^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{k_{\text{I}}^{\text{HNO}_2}}{k_{\text{I}}^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \phi_{\text{T}} \cdot \text{NOB}$ <p>$k_{\text{I}}^{\text{NH}_3}$: Hemmkonstante des Ammoniaks für NOB (mgNH_3-N/L), Einfluss auf das maximale Wachstum</p>
Pambrun <i>et al.</i> , 2006	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{NOB}} \cdot \frac{\text{NO}_2^-}{k_{\text{sNOB}}^{\text{NO}_2^-} \left(\frac{1 + \frac{\text{NH}_3}{k_{\text{I}}^{\text{NH}_3}}}{1 + \frac{\text{NH}_3}{k_{\text{I}}^{\text{NH}_3}}} \right) + \text{NO}_2^-} \cdot \frac{k_{\text{I}}^{\text{NH}_3}}{k_{\text{I}}^{\text{NH}_3} + \text{NH}_3} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NOB}$ <p>$k_{\text{I}}^{\text{NH}_3}$: Hemmkonstante des Ammoniaks für NOB (mgNH_3-N/L), Einfluss auf die Halbsättigungskonstante</p>
Kampschreur <i>et al.</i> , 2007; Moussa <i>et al.</i> , 2005; Sin und Vanrolleghem, 2006	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{NOB}} \cdot \frac{\text{NO}_2}{k_{\text{sNOB}}^{\text{NO}_2} + \text{NO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NOB}$
Volcke, 2006	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{HNO}_2}{k_{\text{sNOB}}^{\text{HNO}_2} + \text{HNO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{NOB}$
Kaelin <i>et al.</i> , 2009; Makinia, 2010	$\frac{\partial \text{NOB}}{\partial t} = K_{\text{max}}^{\text{NOB}} \cdot \frac{\text{NO}_2}{k_{\text{sNOB}}^{\text{NO}_2} + \text{NO}_2} \cdot \frac{\text{DO}}{k_{\text{sNOB}}^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{NOB}$

3.4.2 Gleichungen in den vorhandenen Modellen

Eine Übersicht der vorhandenen Modelle in Bezug auf die Nitrifikation zeigen die von der Autorin zusammengestellten Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6. Die meisten vorhandenen Gewässergütemodelle können die Nitrifikation in Abhängigkeit von der Wassertemperatur und dem Sauerstoff simulieren. Zur Simulation des Wassertemperatureinflusses wird meist auf das Thetamodell zugegriffen und zur Simulation des Sauerstoffeinflusses auf das Michaelis-Menten-Modell (Tabelle 3.6). Nur das ATV-Modell (Müller, 2001) hat einen eigenen Ansatz. Das CE-QUAL-W2-Modell (Cole und Wells, 2011) verwendet den Ansatz von Thornton und Lessem (1978) zur Berechnung des Temperatureinflusses.

Die Abhängigkeit der Rate von der Substratverfügbarkeit wird nur in den Modellen DELFT3D (Deltares, 2011) und ATV berücksichtigt. Auf der Basis der Literaturrecherche folgert die Autorin, dass bis jetzt nur das Modell AQUATOX (Park und Clough, 2012) die Nitrifikation in Abhängigkeit von dem pH-Wert simulieren kann. Diese Abhängigkeit wird allerdings sehr vereinfacht berechnet (siehe Gleichung 3.15). Der pH-Wert limitiert die Nitrifikation nicht ($\text{pH-Einflussfaktor} = 1$), wenn der pH-Wert im Gewässer im optimalen Bereich liegt. Liegt der pH-Wert außerhalb des optimalen Bereiches, kommt es zu einem starken Abfall der Nitrifikationsleistung. Der Abfall erfolgt bereits bei einem etwas geringeren pH-Wert als bei dem optimalen pH-Wert. Das ATV-Modell ist das einzige Modell, das die AOB und Ammonium in Abhängigkeit voneinander simuliert. Allerdings wird die NOB ebenso wie der Nitritgehalt beim ATV-Modell nicht simuliert. Ammonium wird durch die Ammoniumoxidation komplett zu Nitrat umgewandelt.

Tabelle 3.5: Vergleich vorhandener Gewässergütemodelle bezüglich des Bausteins zur Simulation der Nitrifikation.

Stufen, Kenngrößen	HEC- RAS	WASP	CE- QUAL- W2	QUAL2K	DELFT3D	ATV	AQUATOX	ECO-Lab - DHI	CAEDYM	MOHID	HSPF	SWAT
Trennung NO_2^- / NO_3^-	x									x		
pH-Wert							x					
Bakterien- gruppen						x						
Substrat- verfügbarkeit					x	x						
Temperatur	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Sauerstoff	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabelle 3.6: Prozessgleichungen vorhandener Gewässergütemodelle bezüglich des Bausteins zur Simulation der Nitrifikation.

Modell	Referenz	Gleichung	T-Abhängigkeit	O ₂ -Abhängigkeit	Trennung NO ₂ ⁻ und NO ₃ ⁻
HEC-RAS 4.1	Brunner, 2008	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_2}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NH}_4 - K_{\text{NO}_2}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NO}_2$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NO}_2}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NO}_2$	Theta-Modell	Exponentialmodell $\phi_{\text{DO}} = (1 - \exp^{-k_s^{\text{DO}} \cdot \text{DO}})$	Ja
WASP 7.5	Wool <i>et al.</i> , 2002	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$	Theta-Modell	Michaelis-Menten	Nein
CE-QUAL-W2 3.7	Cole und Wells, 2011	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$	Rate multipliers model	Michaelis-Menten	Nein
QUAL2K 2.07	Chapra <i>et al.</i> , 2007	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NH}_4$	Theta-Modell	Auswahl zwischen 3 Funktionen Michaelis-Menten, Exponential und Second-order Half-Saturation $\phi_{\text{DO}} = \frac{\text{DO}^2}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}^2}$	Nein

3. Stand des Wissens zu Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation

DELFT3D 4.03	Deltares, 2011	<p>Michaelis-Menten-Kinetik</p> $\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = - \left[\underbrace{K_{0\text{NH}_4}}_{0\text{-Ordnung}} + \underbrace{K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \left(\frac{\text{NH}_4}{K_{\text{SNH}_4} \cdot \gamma + \text{NH}_4} \right) \cdot \left(\frac{\text{DO}}{K_{\text{SDO}} \cdot \gamma + \text{DO}} \right)}_{1\text{-Ordnung}} \right]$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = \left[\underbrace{K_{0\text{NH}_4}}_{0\text{-Ordnung}} + \underbrace{K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \left(\frac{\text{NH}_4}{K_{\text{SNH}_4} \cdot \gamma + \text{NH}_4} \right) \cdot \left(\frac{\text{DO}}{K_{\text{SDO}} \cdot \gamma + \text{DO}} \right)}_{1\text{-Ordnung}} \right]$ <p> $K_{0\text{Templow}}$: Nitrifikationsrate Nullter Ordnung bei niedriger Temperatur $K_{0\text{DOlow}}$: Nitrifikationsrate Nullter Ordnung bei niedrigem Sauerstoff T_c: kritische Temperatur für Nitrifikation DO_c: kritischer Sauerstoff für Nitrifikation γ: Porosität </p> <p> $K_{0\text{NH}_4} = 0$ wenn $T < T_c$ oder $\text{DO} \leq 0$ $K_{0\text{NH}_4} = K_{0\text{Templow}}$ wenn $T < T_c$ oder $\text{DO} > 0$ $K_{0\text{NH}_4} = K_{0\text{DOlow}}$ wenn $T \geq T_c$ oder $\text{DO} \leq 0$ $K_{0\text{NH}_4} = 0$ wenn $\text{DO} \leq \text{DO}_c \cdot \gamma$ </p>	Theta- Modell	Michaelis-Menten	Nein
		<p>Pragmatic kinetics</p> $\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = - \left[\underbrace{K_{0\text{NH}_4}}_{0\text{-ordnung}} + \underbrace{K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NH}_4}_{1\text{-ordnung}} \right]$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = \left[\underbrace{K_{0\text{NH}_4}}_{0\text{-ordnung}} + \underbrace{K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \phi_{\text{DO}} \cdot \text{NH}_4}_{1\text{-ordnung}} \right]$	Theta- Modell	$\phi_{\text{DO}} = \begin{cases} f_{\text{DOmin}} & \text{wenn } \text{DO} \leq \text{DO}_c \\ (1 - f_{\text{DOmin}}) \cdot \left(\frac{\text{DO} - \text{DO}_c}{\text{DO}_o - \text{DO}_c} \right)^{10^a} + f_{\text{DOmin}} & \text{wenn } \text{DO}_c < \text{DO} < \text{DO}_o \\ 1 & \text{wenn } \text{DO} \geq \text{DO}_o \end{cases}$ <p> DO_c: kritischer Sauerstoff für Nitrifikation DO_o: optimaler Sauerstoff für Nitrifikation f_{DOmin}: minimaler Wert der Funktion des Sauerstoffeinflusses </p>	Nein

3. Stand des Wissens zu Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation

ATV	Müller, 2001	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = - \frac{\left[K_{\text{NH}_4\text{max}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{K_{\text{SNH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \phi_T \cdot \phi_{\text{DO}} \right] \cdot \text{XO}}{\phi_{\text{XO}}}$ <p>XO: Gewässer-Nitrifikantenbiomasse (mg/L Biomasse) ϕ_{XO}: Effizienzfaktor für Nitrifikanten (mg Biomasse/mgNH₄-N)</p> $\frac{\partial \text{XO}}{\partial t} = \left[\frac{\left(K_{\text{NH}_4\text{max}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{K_{\text{SNH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \phi_T \cdot \phi_{\text{DO}} \right)}{\text{Wachstumsrate der susp.Nitrifikanten}} - \frac{K_{\text{death}}}{\text{Absterbe der Nitrifikanten}} \right] \cdot \text{XO} + \frac{Q_{\text{punkt}}}{A_{\text{cro}}} \cdot (\text{XO}_{\text{punkt}} - \text{XO})$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = \frac{\left[K_{\text{NH}_4\text{max}} \cdot \frac{\text{NH}_4}{K_{\text{SNH}_4} + \text{NH}_4} \cdot \phi_T \cdot \phi_{\text{O}_2} \right] \cdot \text{XO}}{\phi_{\text{XO}}}$ <p>Q_{punkt}: Abflusslinienquelle A_{cro}: Fläche durchflossenes Querschnittes XO_{punkt}: Nitrifikantenbiomasse in der linienquelle</p>	Eigenes Modell	$\phi_{\text{DO}} = 1 - e^{-1,39(\text{DO}-0,5)}$ für $\text{DO} > 0,5$ $\phi_{\text{DO}} = 0$ für $\text{DO} \leq 0,5$	Nein
AQUATO X	Park und Clough, 2012	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \phi_{\text{pH}} \cdot \text{NH}_4$	Eigenes Modell	Michaelis-Menten	Nein
ECOLab - DHI	DHI, 2003	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$	Theta-Modell	Michaelis-Menten	Nein

3. Stand des Wissens zu Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation

EPD-RIV1	Martin und Wool, 2002	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$	Theta-Modell	Michaelis-Menten	Nein
ISIS 3.5.1	Halcrow, 2010	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = - \left[K_{\text{NH}_4}(20) \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{100}\right)^{T-20} \left(1 + \frac{\beta}{100}\right)^{S-S_0} \left(1 + \frac{\gamma}{100}\right)^{\text{SS}-\text{SS}_0} \right] \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = \left[K_{\text{NH}_4}(20) \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{100}\right)^{T-20} \left(1 + \frac{\beta}{100}\right)^{S-S_0} \left(1 + \frac{\gamma}{100}\right)^{\text{SS}-\text{SS}_0} \right] \cdot \text{NH}_4$		<p>Nein (dafür abhängig von dem Salzgehalt und den suspendierten Stoffen)</p> <p>α: kalibrierter Faktor für Temperatur β: kalibrierter Faktor für Salinität γ: kalibrierter Faktor für suspendierten Stoffe S_0 = Bezugssalinität (ppt) SS_0 = Bezugskonzentration der suspendierten Stoffen (ppt)</p>	Nein
CAEDYM 3.2	Hipsey <i>et al.</i> , 2006	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$	Theta-Modell	Michaelis-Menten	Nein
MOHID 1.0	MOHID, 2006	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{nit}}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_2}{\partial t} = K_{\text{nit}}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NH}_4 - K_{\text{nit}}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NO}_2$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{nit}}^*(T) \cdot \frac{\text{DO}}{k_s^{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot \text{NO}_2$	Theta-Modell	Michaelis-Menten	Ja
BASINS 4.0 (HSPF 12.2)	Bicknell <i>et al.</i> , 2005	$\begin{cases} \frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = 0 & \text{wenn } \text{DO} < 2 \\ \frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}^*(T) \cdot \text{NH}_4 & \text{wenn } \text{DO} \geq 2 \end{cases}$	Theta-Modell	nur wenn $\text{DO} \geq 2$ findet die Nitrifikation statt	Ja

3. Stand des Wissens zu Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation

		$\begin{cases} \frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = 0 \text{ wenn } \text{DO} < 2 \\ \frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NO}_2}(T) \cdot \text{NO}_2 \text{ wenn } \text{DO} \geq 2 \end{cases}$			
SWAT 2009	Neitsch <i>et al.</i> , 2009	$\frac{\partial \text{NH}_4}{\partial t} = -K_{\text{NH}_4}(T) \cdot 1,083^{(T-20)} \cdot (1 - \exp^{0,6 \cdot \text{DO}}) \cdot \text{NH}_4$ $\frac{\partial \text{NO}_3}{\partial t} = K_{\text{NH}_4}(T) \cdot 1,083^{(T-20)} \cdot (1 - \exp^{0,6 \cdot \text{DO}}) \cdot \text{NH}_4$	Theta-Modell	Exponentialmodell	Nein

4 Untersuchungsgebiet und Bewertung der vorhandenen Gewässergüte

4.1 Untersuchungsgebiet

4.1.1 Allgemeine Beschreibung

Das Untersuchungsgebiet des Tay Ninh Flusses, der zusammen mit dem oberen Saigon Fluss im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes "TAPIOKA" (Meon *et al.*, 2013; Huyen-Le *et al.*, 2013) untersucht wurde, liegt in der gleichnamigen Provinz Tay Ninh in Südvietnam an der Grenze zu Kambodscha. Die Größe des Einzugsgebietes beträgt ca. 315 km². Insgesamt ist das Gelände im Einzugsgebiet sehr flach mit Ausnahme des Nui Ba Den Berges im Osten. Dieser erreicht eine Höhe von ca. 980 m (Abbildung 4.1). Der Fluss Tay Ninh entspringt in dem Distrikt Tan Chau im Norden der Provinz und mündet in den Fluss Vam Co Dong, einem Zufluss des Dong Nai Flusses. Der Tay Ninh Fluss hat eine Länge von 37,8 km sowie eine Breite des Hauptbettes von ca. 10 bis 40 m.

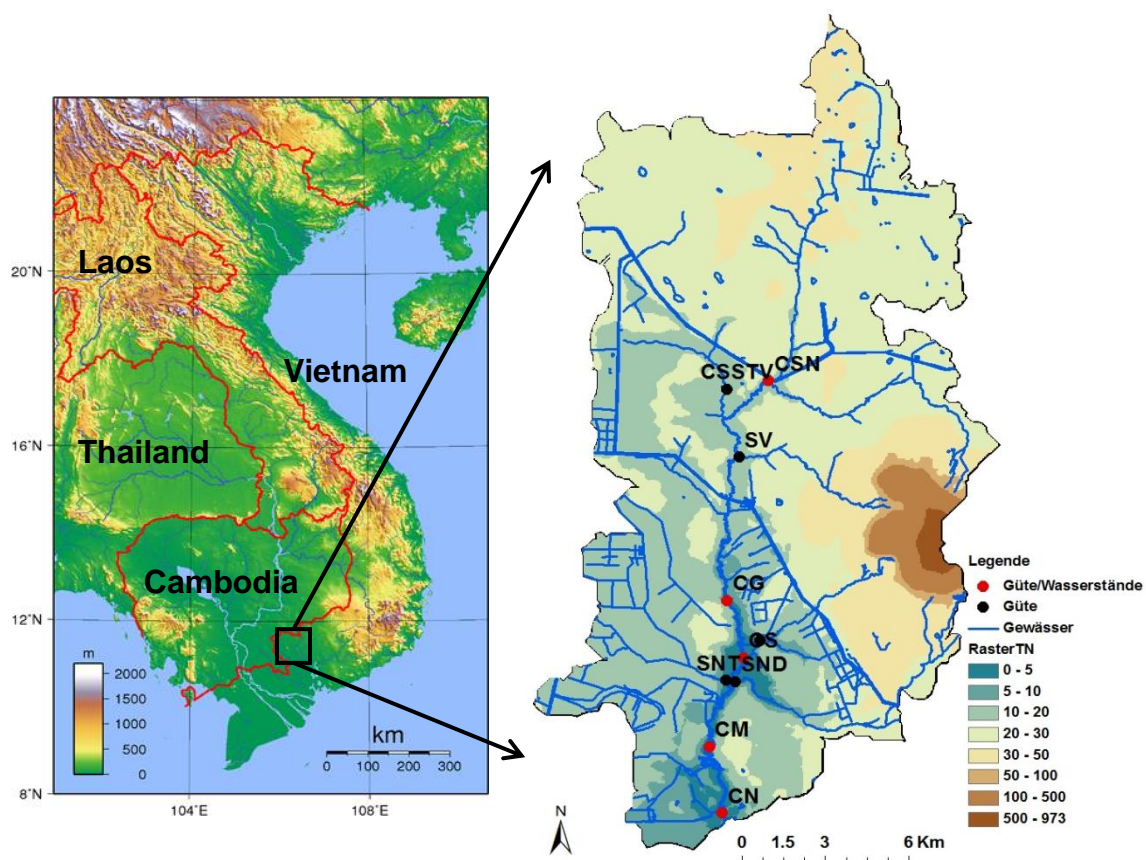


Abbildung 4.1: Untersuchungsgebiet des Tay Ninh Flusses (Quelle der linken Karte: <http://www.transiasien.org/pages/vietnam/topographische-karte.php>).

Das Einzugsgebiet liegt in der Zone des tropischen Monsunklimas. An der Station Tay Ninh lag die durchschnittliche Lufttemperatur der Jahre 2005 bis 2010 bei 27,4°C. Der Jahresniederschlag lag in den Jahren 2005 bis 2010 durchschnittlich bei 1848 mm, wobei über 80 % des Niederschlags auf die Monate Mai bis Oktober entfielen. Im Mittel betrug die Verdunstung 1245 mm. Abbildung 4.2 zeigt den Jahresgang der Temperatur, der Verdunstung und des Niederschlags, wobei der Unterschied der Niederschlagshöhe zwischen der Regenzeit (Mai bis Oktober) und der Trockenzeit (November bis April) deutlich wird. Im September fallen die meisten Niederschläge. Die Verdunstung verhält sich

umgekehrt proportional zum Niederschlag und ist in den trockensten Monaten, von Dezember bis April, am höchsten. Die höchsten Temperaturen sind im März/April, am Ende der Trockenzeit, zu beobachten.

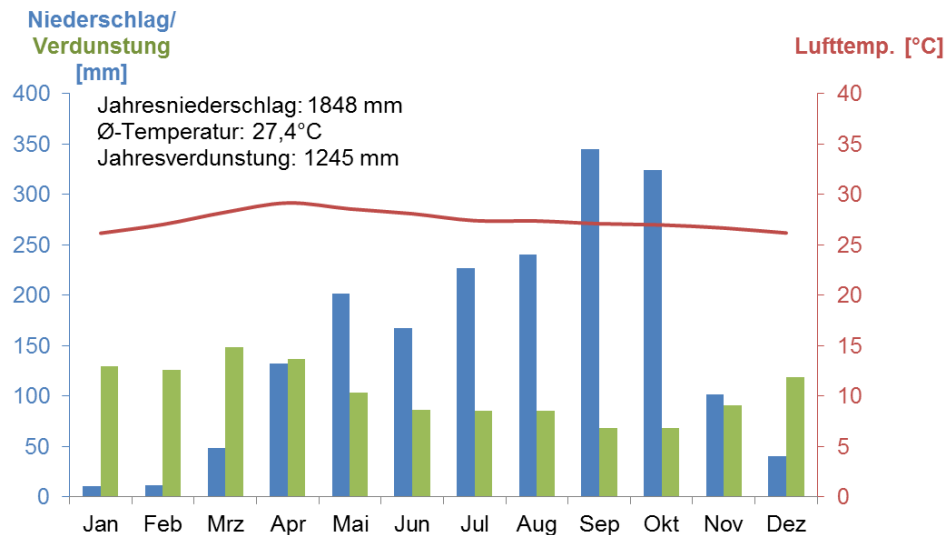


Abbildung 4.2: Klimadiagramm der Tay Ninh Station für Durchschnittswerte der Jahre 2005-2010. Aufgetragen sind die mittlere Temperatur als Linie, die Verdunstung und die Niederschläge als Balken.

4.1.2 Nutzungen und Belastungen

Im Einzugsgebiet Tay Ninh werden allein 77 % der Fläche für agrarwirtschaftliche Zwecke genutzt, während nur 19 % für Siedlungen und 3 % für Waldgebiete zur Verfügung stehen. Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 zeigen die Verteilung der verschiedenen Landnutzungen im Einzugsgebiet Tay Ninh. Im Norden werden hauptsächlich einjährige Kulturpflanzen, vor allem Maniok, das auch als Tapioka bezeichnet wird, angebaut, die auch flächenmäßig den größten Anteil (33%) im Einzugsgebiet ausmachen. Die mehrjährigen Obstbäume und Industriepflanzen, vor allem Kautschuk, nehmen 20% der Fläche des Einzugsgebiets ein und sind im ganzen Einzugsgebiet verteilt. Im südlichen Bereich dominiert das städtische Gebiet der gleichnamigen Provinzhauptstadt Tay Ninh mit den im Umfeld liegenden ländlichen Siedlungen. Die Anbaufelder für Reis befinden sich vorwiegend entlang des Gewässers. Sie werden in der Trockenzeit teilweise mit Flusswasser, teilweise mit Fremdwasser bewässert und nehmen 25% der gesamten Fläche ein. Das Fremdwasser hierzu stammt aus Ableitungen des Dau Tieng Reservoirs, das im östlich angrenzenden Einzugsgebiet des oberen Saigon Flusses liegt.

Die landwirtschaftlichen Produkte der Provinz werden direkt in der Provinz verarbeitet, darunter hauptsächlich Kautschuk, Cashewnüsse und Tapioka-Stärke aus der Maniokwurzel. Insgesamt befinden sich im Einzugsgebiet 41 Betriebe (Abbildung 4.3), darunter 14 Tapioka-Firmen, 6 Cashewnüsse-Firmen und 3 große Kautschukfirmen. Der Rest sind Schlachthäuser.

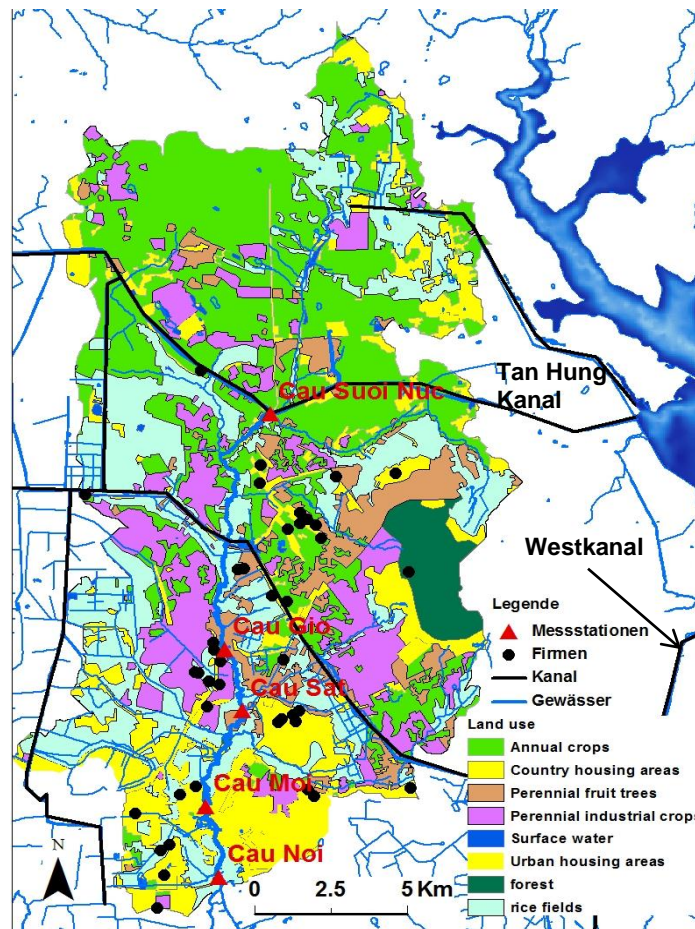


Abbildung 4.3: Räumliche Verteilung der Landnutzung und Firmen im Tay Ninh Einzugsgebiet.

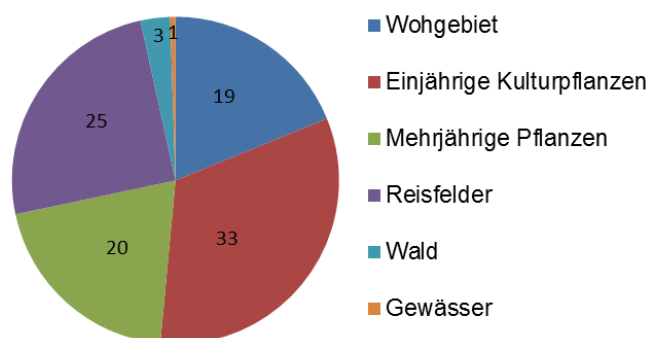


Abbildung 4.4: Verteilung der Landnutzung und Firmen im Tay Ninh Einzugsgebiet.

Insgesamt leben im Einzugsgebiet ca. 76.500 Einwohner, davon ca. 74.000 Menschen im Hauptdistrikt. Es existieren bis jetzt keine Kläranlagen zur Reinigung von Haushaltabwasser im Hauptdistrikt. Dies führt zu einer erhöhten Belastung des Gewässers im Unterstrom, insbesondere im Hauptdistrikt. In Bezug auf die Wasserqualität des Tay Ninh Flusses spielen auch die Firmenabwässer eine bedeutende Rolle. Diese werden aufgrund fehlender Kläranlagen für Industrieabwasser überwiegend ungereinigt in den Fluss eingeleitet. Obwohl von den 41 Betrieben im Einzugsgebiet nur

14 tapiokaverarbeitende Firmen sind, stammt der Hauptanteil der agrochemischen Abwasserfracht im Fluss aus diesen Firmen.

Bei der Produktion von einer Tonne Tapioka-Stärke fallen rund 15 m³ mit organischen Stoffen hochbelastetes Abwasser an (Fettig und Pick, 2013). Eine mittelgroße Tapioka-Firma (Produktionskapazität 50 t/d) erzeugt somit eine Abwassermenge von 750 m³ pro Tag. Untersuchungen von Mai (2006) und eigene Recherchen im Tapioka-Projekt haben gezeigt, dass fast alle Tapioka-Firmen unbelüftete Teiche für die Abwasserspeicherung angelegt haben (Abbildung 4.5) (Huyen-Le *et al.*, 2013)

Die Abwasserproduktion von Tapiokafabriken ist im Jahresverlauf nicht konstant. In Tay Ninh wird die Verfügbarkeit von Maniokwurzeln in den Monaten April bis Juli knapp. Oft muss die Produktion von Tapioka in diesen Monaten eingestellt werden. Im Jahr 2010 musste die Tapiokafirma Thanh Vinh, bei der die Pilotanlage im Projekt installiert wurde, ihre Produktion vom 15. April bis zum 15. Juni nahezu einstellen. Des Weiteren wird während der Produktionszeiten das produzierte Abwasser nicht kontinuierlich in den Vorfluter abgegeben. Das produzierte Abwasser wird über Sickerflächen geleitet und in Kaskaden von Abwasserteichen zwischengespeichert. Während der Zwischenspeicherung kann ein beträchtlicher Teil des produzierten Abwassers versickern oder verdunsten. Ist das Speichervolumen der Teiche erschöpft, wird zu unregelmäßigen Zeitpunkten schlagartig eine große Abwassermenge in den Vorfluter und weiter in den Tay Ninh Fluss abgegeben. Während der Regenzeit, oft im Zuge starker Regenereignisse, laufen die Abwasserteiche über oder werden illegal entleert (Huyen-Le *et al.*, 2013). Es gibt bei den meisten Firmen keine Abdichtung gegen die Durchsickerung von Abwasser aus den Teichen ins Grundwasser. Somit ist das Tapioka-Abwasser die Hauptbelastung sowohl für das Grundwasser als auch für den Tay Ninh Fluss.



Abbildung 4.5: Fläche zur Versickerung von Abwasser (links) und Abwasserteich zur Zwischenspeicherung von Abwasser (rechts): die Fotos wurden auf dem Gelände der Firma Thanh Vinh gemacht, die Tapiokastärke produziert.

Im Tapioka-Projekt, das vom BMBF finanziert wurde, wurde unter anderem das Abwasser der Tapioka-Firma Thanh Vinh untersucht. Dort wurde eine Pilotanlage zur Reinigung von Tapiokaabwasser installiert. In der Tabelle 4.1 wird die mittlere Zusammensetzung des Tapioka-Abwassers der Firma Thanh Vinh den Daten von Mai (2006) gegenübergestellt. Das Abwasser ist vor allem mit organischen Substanzen sowie mit toxischem Cyanid belastet, das durch enzymatische Hydrolyse aus den in der Maniokpflanze natürlich enthaltenen Cyanoglykosiden gebildet wird. Das

Verhältnis der Parameter CSB/BSB weist auf eine gute biologische Abbaubarkeit der organischen Abwasser-Inhaltsstoffe hin. Darüber hinaus enthält das Abwasser Feststoffe sowie hohe Konzentrationen an Stickstoff- und Phosphorverbindungen (Fettig und Pick, 2013).

Tabelle 4.1: Mittlere Abwasserzusammensetzung der Firma Thanh Vinh im Zeitraum 01.01.2010 – 30.09.2012 im Vergleich zu Daten von Mai (2006) (Fettig und Pick, 2013).

Parameter	Einheit	Rohabwasser Thanh Vinh	Literaturwerte (Mai, 2006)
pH	-	(5,6) $4,5 \pm 0,3^{(1)}$	4,0 – 4,2
Temperatur	°C	$31,9 \pm 1,6$	-
Leitfähigkeit	µS/cm	1.664 ± 343	-
CSB	mg/L	11.650 ± 2.533	14.000 – 18.000
CSB (sedimentiert)	mg/L	8.760 ± 2.077	
BSB	mg/L	6.697 ± 1.789	9.000 – 11.000
TS	mg/L	1.843 ± 579	1.500 – 2.600
NH ₄	mg/L	15 - 30	-
TKN	mg/L	271 ± 77	-
P	mg/L	58 ± 31	-
CN	mg/L	21 ± 6	5,8 - 61

⁽¹⁾pH = 5,6 für frisches Rohabwasser, pH = 4,5 nach dreistündiger Versäuerung
TKN: Total Kjeldahl Nitrogen

4.2 Datenmonitoring

Die Untersuchung der vorhandenen Daten im Tapioka-Projekt ergab, dass für den Tay Ninh Fluss nur marginale hydrologische Daten und Gewässergütedaten vorhanden waren. Daher wurde von der Autorin ein Monitoringprogramm der Hydrologie und der Gewässergüte im Rahmen des Tapioka-Projektes initiiert. In Zusammenarbeit mit dem Institute for Environment and Resources (IER) der Vietnam National University Ho Chi Minh City und dem Hydrologischen und Meteorologischen Zentrum der Provinz Tay Ninh wurden Messstationen für die Hydrologie und die Wasserqualität eingerichtet. (Abbildung 4.6). Das Monitoring umfasste einen Zeitraum von etwa einem Jahr (15.09.2009 bis 31.10.2010).

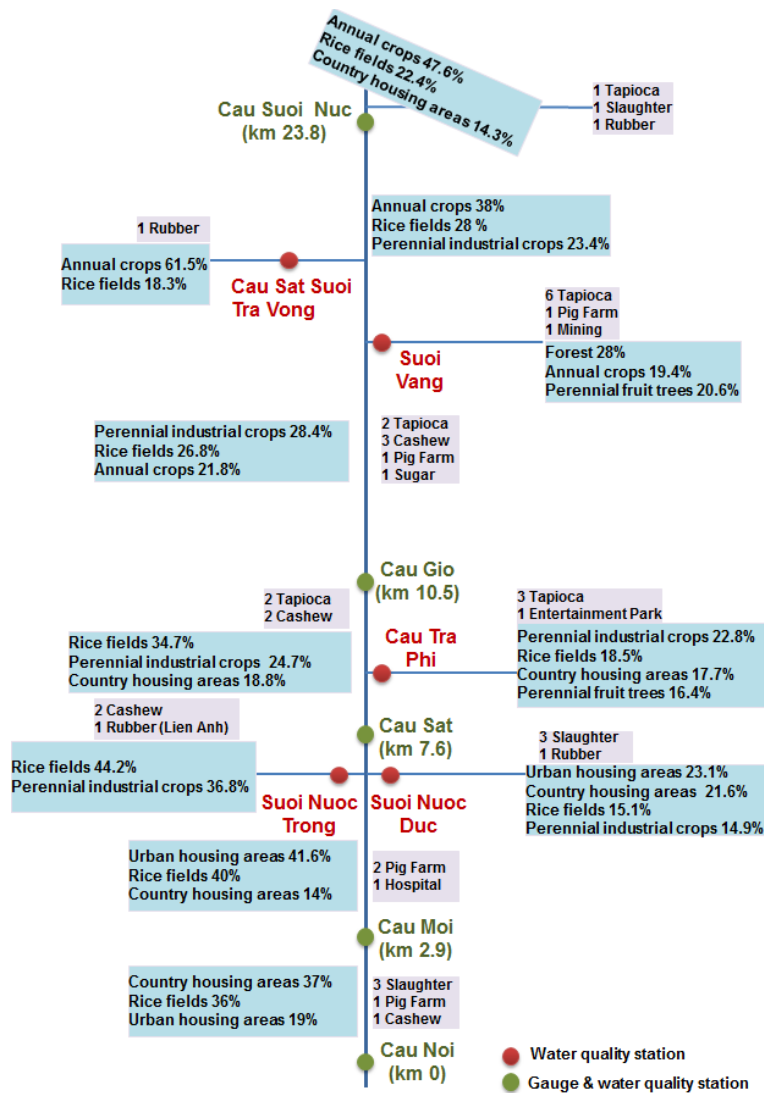


Abbildung 4.6: Messstationen und Übersicht über die Landnutzung und die ansässigen Betriebe in den Teileinzugsgebieten.

Am Tay Ninh Fluss wurden 5 hydrologische Messstationen und 10 Gewässergütemessstationen eingerichtet und betrieben (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.6). Die 5 direkt am Fluss liegenden Stationen sind Cau Suoi Nuc (CSN), Cau Gio (CG), Cau Sat (CS), Cau Moi (CM) und Cau Noi (CN), an denen sowohl die Hydrologie als auch die Güte gemessen wurden. Die Station CM liegt direkt im Hauptdistrikt der Provinz. Messstationen, an denen nur Wasserqualitätsparameter gemessen wurden, befinden sich an den Zuläufen des Tay Ninh Flusses. Diese sind: Cau Sat Suoi Tra Vong (CS STV), Suoi Vang (SV), Cau Tra Phi (CTP), Suoi Nuoc Trong (SNT) und Suoi Nuoc Duc (SND). An den 5 hydrologischen Messstationen wurde der Wasserstand alle 6 Stunden bis 12 Stunden aufgezeichnet. Um eine Abflusskurve zu erstellen, wurde an den Stationen CSN, CG und CN mit zusätzlichen Messkampagnen der Abfluss zum aktuellen Wasserstand gemessen.

An den Gewässergütemessstellen wurden die Parameter Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung, gesamte gelöste Feststoffe (TDS), gelöster Sauerstoff (DO), Salinität, biologischer Sauerstoffbedarf (BSB₅), chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Schwebstoffe, gesamter Kjeldahl-Stickstoff (TKN), Ammonium, Nitrat, Gesamtposphor (TP), gelöstes Phosphat, Cyanide und Eisen zweimal pro Woche bestimmt. Die Analyse erfolgte im Labor des IER.

Anhand der ersten langen Messkampagne wurde eine Hemmung der Nitrifikation festgestellt, die aber im Rahmen des Projektes aus Zeitgründen nicht näher untersucht werden konnte (siehe Kap. 1). Nach Ablauf des Projektes wurde dieses Phänomen im Rahmen dieser Forschungsarbeit untersucht. Hierzu wurde von der Autorin dieser Arbeit mit Unterstützung ihres lokalen Teams die Wasserqualität aller Messstationen vom 21.01.2013 bis zum 25.01.2013, vom 05.03.2013 bis zum 09.03.2013 und vom 04.07.2013 bis zum 22.07.2013 täglich mit den dafür verfügbaren elektrometrischen, titrimetrischen und photometrischen Methoden gemessen. Folgende Parameter wurden erfasst: Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung, TDS, DO, Säurekapazität, Basenkapazität, Ammonium, Nitrit, Nitrat, Gesamtstickstoff, CSB, TP, gelöstes Phosphat, Eisen (II) und Eisen (III).

4.3 Bewertung der Hydrologie und Wasserwirtschaft

Der Wasserhaushalt des Tay Ninh Einzugsgebietes wird stark durch anthropogene Eingriffe beeinflusst. In der Trockenzeit von etwa November bis Mai ist die Landwirtschaft im hohen Maße auf Bewässerungswasser angewiesen. Das benötigte Bewässerungswasser im Tay Ninh Einzugsgebiet wird aus dem Dau Tieng Reservoir geliefert, das sich 20 km nordöstlich von der Stadt Tay Ninh befindet. Das Dau Tieng Reservoir wurde 1980 erbaut und ist mit einer Kapazität von 1,58 Milliarden m³ das viertgrößte sowie das größte regulierte Reservoir in Vietnam. Bei dem Dau Tieng Reservoir existieren 4 Auslässe, die aus einem oder mehreren Toren bestehen. Drei führen in Bewässerungskanäle und einer in den Saigon-Fluss unterhalb des Reservoirs. Die drei Hauptbewässerungskanäle sind der Tan Hung Kanal, der Westkanal und der Ostkanal. Vom Dau Tieng Reservoir aus wird das Wasser über den Tan Hung Kanal und Westkanal in die Tay Ninh Provinz transportiert (Abbildung 4.3). Dieses Wasser dient den Firmen und der Bewässerung in der Tay Ninh Provinz, in der das Tay Ninh Einzugsgebiet nur einen kleinen Teil der Fläche einnimmt. Während der Trockenzeit wird zusätzlich (zu der Verwendung als Bewässerungswasser) Wasser aus den Kanälen in den Tay Ninh Fluss zur Niedrigwasseraufhöhung eingespeist. In den Tan Hung Kanal und Westkanal werden vom Reservoir nach Betreiberangaben im Mittel 584 Mio. m³/a abgegeben. Der Westkanal ist der wesentlich bedeutendere der beiden Kanäle; durch ihn werden 87 % des Bewässerungswassers transportiert (Huyen-Le *et al.*, 2013). Das Bewässerungswasser bereitete der Kalibrierung des Wasserhaushaltes Schwierigkeiten, da keine Angabe über den tatsächlichen Verbrauch für die Bewässerung vorlag. Das für die Bewässerung nicht gebrauchte Wasser wird offensichtlich in den Tay Ninh Fluss eingeleitet. Auch die Wassermenge, die zur Niedrigwasseraufhöhung des Tay Ninh Flusses benötigt wird, ist als Zeitreihe nicht messbar.

Wegen des tropischen Monsunklimas besteht im Tay Ninh Einzugsgebiet die Gefahr von Hochwasser in der Regenzeit und Niedrigwasser in der Trockenzeit. Die Abbildung 4.7 zeigt den Wasserstand am Pegel Cau Suoi Nuc im September 2009 und März 2010. Die Wassertiefe an der Station Cau Suoi Nuc im März 2010 lag bei 0,2 m und im September 2009 bei 3 m (Huyen-Le *et al.*, 2013).



Abbildung 4.7: Hochwasser (a) und Niedrigwasser (b) im Tay Ninh Einzugsgebiet, gleiche Stelle.

In Abbildung 4.8 sind die anhand der Monitoringdaten (15.09.2009 bis 31.10.2010) erstellten Abflusskurven der Pegel Cau Suoi Nuc (CSN), Cau Gio (CG) und Cau Noi (CN) dargestellt. Die Abflusskurven der Pegel Cau Suoi Nuc und der Pegel Cau Gio weisen mit einem Bestimmtheitsmaß größer als 0,97 eine starke Korrelation zwischen Wasserstand und Abfluss auf. Der Pegel Cau Noi hingegen weist ein geringeres Bestimmtheitsmaß von 0,68 auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Pegel Cau Noi in der Trockenzeit bei Abflüssen unter 20 m³/s durch tidebedingte Rückstauereffekte beeinflusst wird (Huyen-Le *et al.*, 2013).

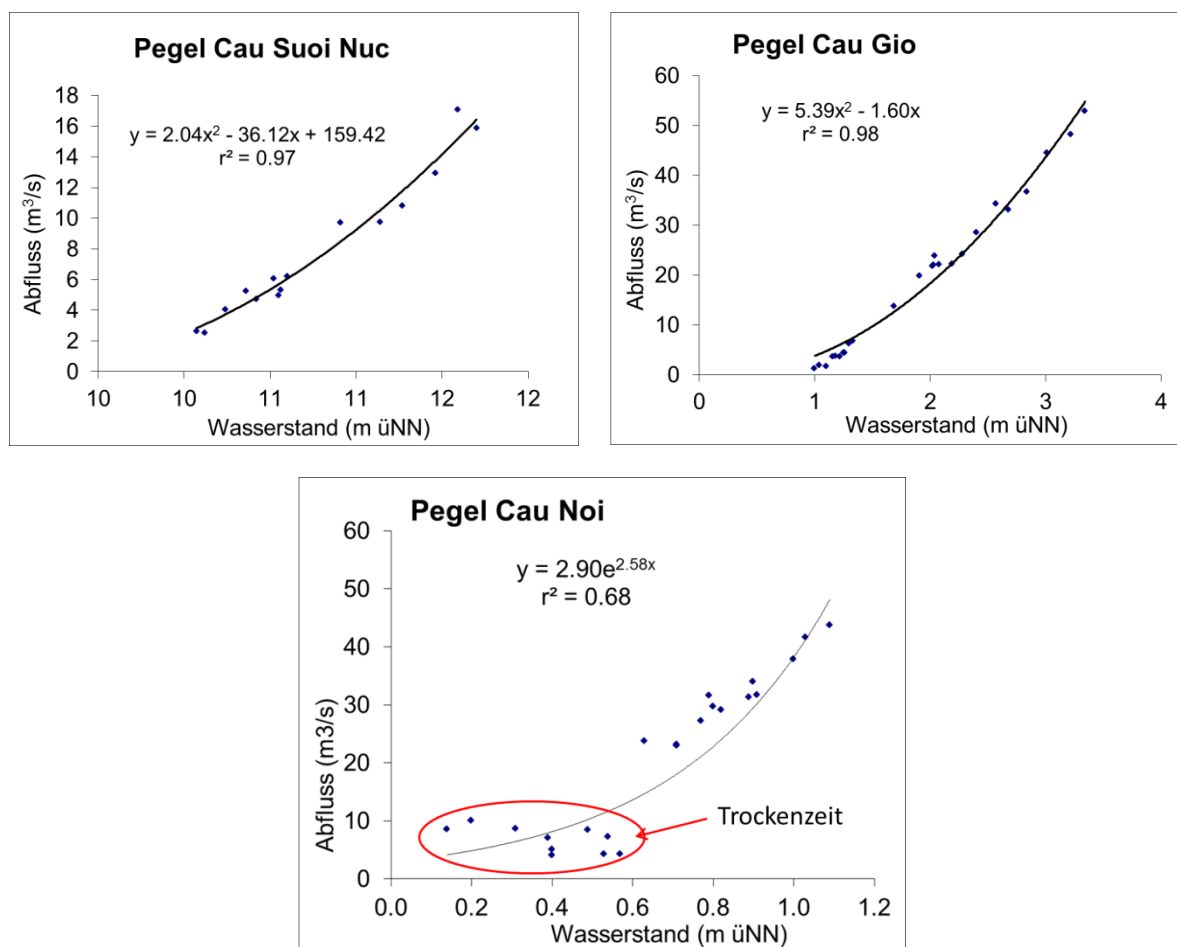


Abbildung 4.8: Abflusskurven der Pegel Cau Suoi Nuc, Cau Gio und Cau Noi.

4.4 Bewertung der Gewässergüte des Flusses

Für die nachfolgenden Untersuchungen zur Nitrifikationshemmung war vorab eine gründliche Analyse der Gewässergüte des Tay Ninh Flusses erforderlich. Für eine bessere Nachvollziehbarkeit werden die Stationen in den nachfolgenden Abbildungen bzgl. der Lage sortiert. Die 5 Stationen am Hauptfluss, geordnet von Oberstrom nach Unterstrom sind Cau Suoi Nuc (CSN), Cau Gio (CG), Cau Sat (CS), Cau Moi (CM) und Cau Noi (CN). Die 5 wichtigsten Zuflüsse sind Cau Sat Suoi Tra Vong (CS STV), Suoi Vang (SV), Cau Tra Phi (CTP), Suoi Nuoc Trong (SNT) und Suoi Nuoc Duc (SND). Die Lage der Stationen sind in der Abbildung 4.6 zu sehen.

Da das Wasser des Tay Ninh Flusses vor allem für die Bewässerung benutzt wird, wird bei der Bewertung der Wasserqualität überprüft, ob die Messdaten die Grenzwerte des Vietnamesischen Wasserqualitätsstandards für Bewässerungszwecke (QCVN 08:2008 – B1) einhalten. In der Tabelle 4.2 sind die Grenzwerte dieser Verordnung aufgelistet:

Tabelle 4.2: Vietnamesischer Wasserqualitätsstandard (QCVN 08:2008 B1 -Bewässerungszwecke).

	Einheit	B1-Grenzwert
pH	-	5,5 - 9
O₂ gelöst	mg/L	≥ 4
BSB₅	mg O ₂ /L	< 15
NH₄⁺	mg N/L	< 0,5
NO₂⁻	mg N/L	< 0,04
NO₃⁻	mg N/L	< 10
PO₄³⁻	mg P/L	< 0,3
Fe	mg/L	< 1,5

Die Wassertemperatur des Tay Ninh Flusses schwankt im Messzeitraum 15.09.2009 bis 31.10.2010 zwischen 26°C und 32°C und liegt durchschnittlich bei ca. 29°C (Abbildung 4.9). Dies passt sehr gut mit den Messwerten des Jahres 2013 überein.

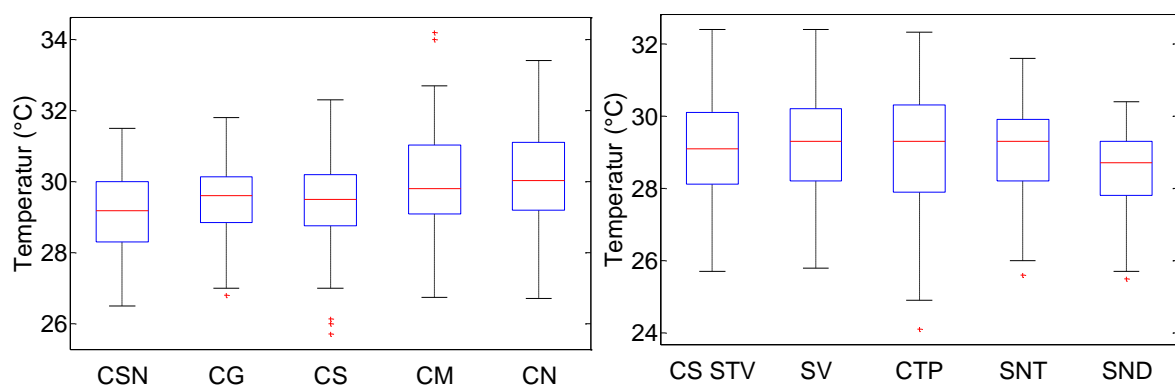


Abbildung 4.9: Wassertemperatur des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010

Abbildung 4.10 zeigt die Messwerte des BSB₅ und CSB an den Stationen am Hauptfluss (links) und an den Zuflüssen (rechts). Das Verhältnis zwischen CSB und BSB₅ am Tay Ninh Fluss liegt bei 2,5 und deutet auf eine gute biologische Abbaubarkeit der organischen Stoffe hin. Die gute Abbaubarkeit

ist auf die Einleitung von ungeklärten agrochemischen Industrieabwässern aus der Produktion von Tapioka zurückzuführen, die größere Mengen leicht abbaubarer Stoffe enthalten. Die 2 Stationen, die am stärksten von der Abwassereinleitung betroffen sind, sind CSN und SV. In den Teileinzugsgebieten der zwei Stationen liegen insgesamt 8 große Tapioka-Firmen (Abbildung 4.11). An diesen beiden Stationen wurden BSB₅-Werte von bis zu 120 mg/L gefunden. Im Teileinzugsgebiet CTP sind 3 Tapioka-Firmen angesiedelt (Abbildung 4.11). Das Wasser des Tra Phi Flusses, an dem die Station CTP liegt, ist deshalb auch stark mit organischen Substanzen belastet. Der maximale BSB₅-Wert lag bei 43 mg/L. Die gemessenen Werte des BSB₅ der anderen Zufluss-Stationen CS STV, SNT, SND sind ähnlich wie die Messwerte der Stationen CG, CS, CM, CN, die am Hauptfluss liegen. Der BSB₅ schwankt zwischen 2 mg/L und 20 mg/L. Nach dem vietnamesischen Standard für Wasser für Bewässerungszwecke sollte der BSB₅ kleiner als 20 mg/L sein (Tabelle 4.2). Somit überschreitet der BSB₅ der Stationen CSN, CS, SV, STP den Standard.

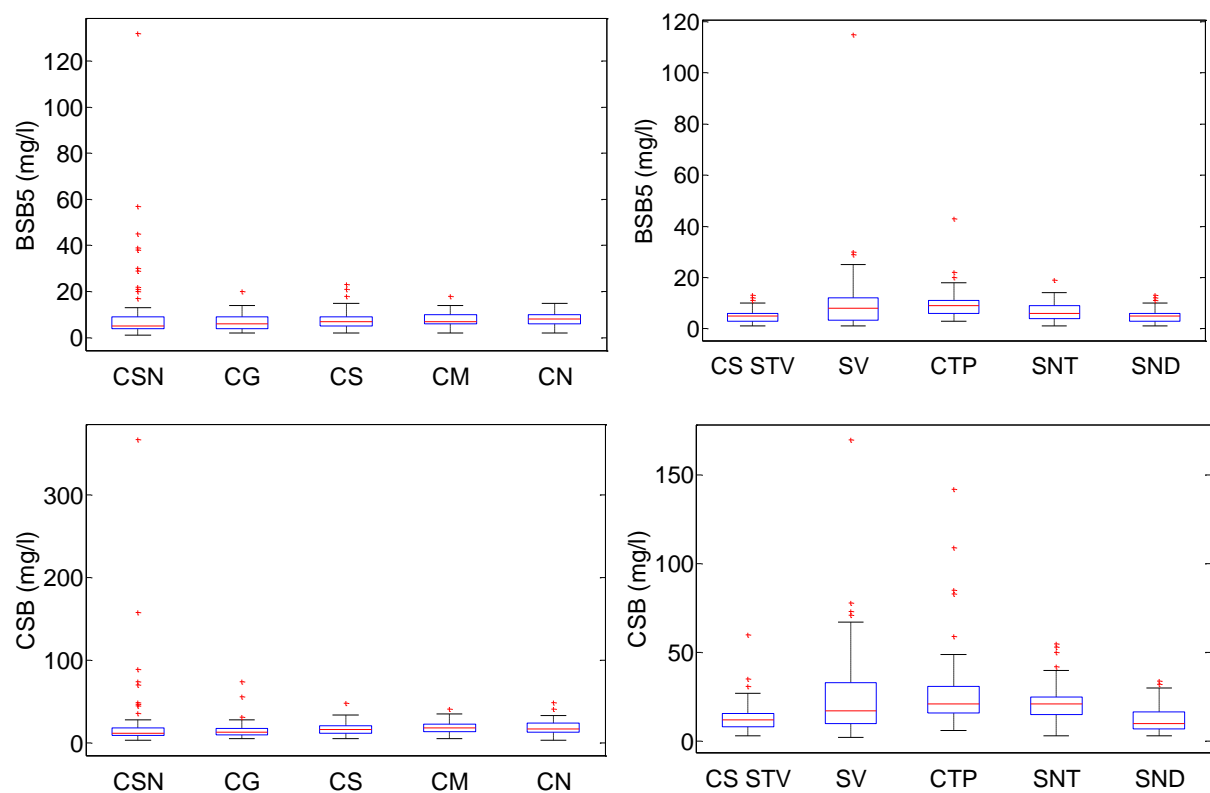


Abbildung 4.10: BSB₅- und CSB-Werte im Tay Ninh Fluss, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.

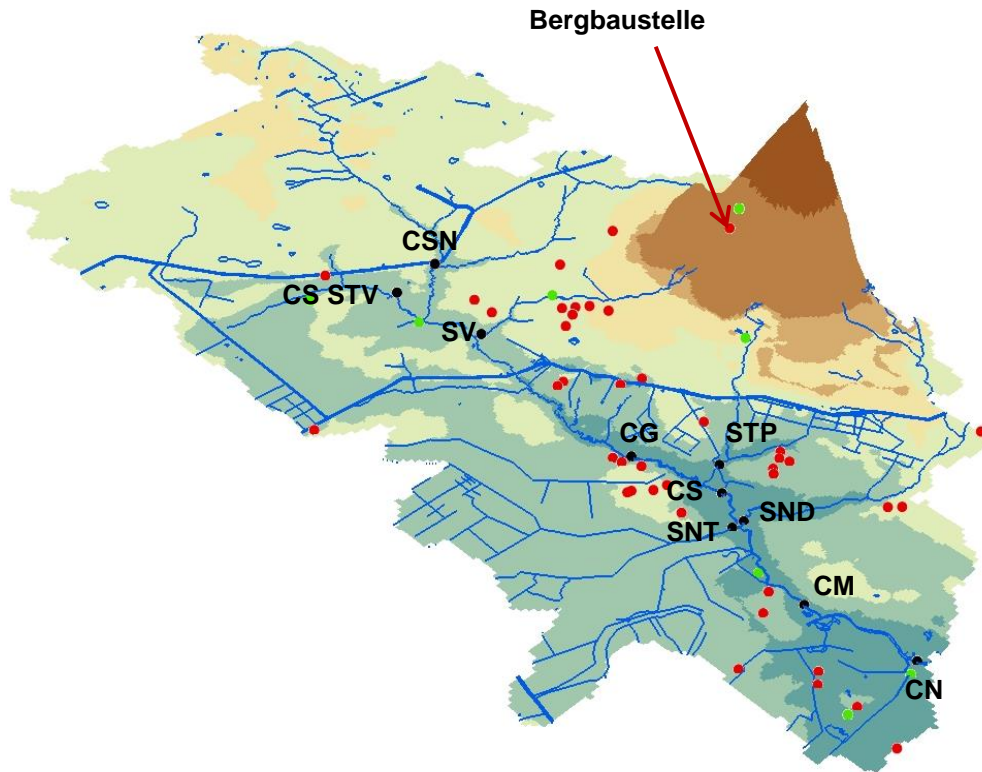


Abbildung 4.11: Lage der Firmen (rote Punkte), der Monitoringstationen (schwarze Punkte) und der Bodenuntersuchungsstellen (grüne Punkte) im Tay Ninh Einzugsgebiet.

Die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat für die beiden Untersuchungszeiträume sind in der Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 dargestellt. Auf der linken Seite sind die Konzentrationen an den Stationen am Hauptfluss zu finden. Rechts davon befindet sich die Darstellung für die Zuflüsse. Wie bereits beim Parameter BSB₅, sind die Stationen CSN und SV im Vergleich zu den anderen Stationen mit Ammonium am stärksten belastet. Insbesondere weist die Messstelle SV einen sehr hohen Ammoniumgehalt auf. Im ersten Monitoringprogramm im Jahr 2009 und 2010 wurden Ammoniumgehalte von bis zu 20 mg NH₄-N/L an der Station SV und 11 mg NH₄-N/L an der Station CSN gemessen. Im Jahr 2013 wurde mehr Ammonium an der Station CSN (22 mg NH₄-N/L) als an der Station SV (11 mg NH₄-N/L) gefunden. Die beiden Stationen sind sehr häufig mit Ammonium belastet. Der Medianwert an beiden Stationen liegt im Jahr 2009/2010 bei ca. 2 mg NH₄-N/L und im Jahr 2013 bei 3,5 mg NH₄-N/L.

In den beiden Teileinzugsgebieten der Stationen CS STV und SNT liegt jeweils eine Firma, die Kautschukmilch verarbeitet. Zur Konservierung der Kautschukmilch wird ein Ammoniumsalz hinzugegeben. Das entstehende Abwasser der Kautschukmilchverarbeitung kann bis zu 230 mg NH₄-N/L enthalten (Nguyen und Luong, 2012). Die Station CS STV hat im Jahr 2009/2010 einen Medianwert von 0,25 mg NH₄-N/L und einen maximalen Wert von 3 mg NH₄-N/L. Während der Messkampagne im Jahr 2013 wurde eine höhere Ammoniumkonzentration an dieser Station festgestellt. Obwohl der Medianwert der Messreihe 2013 dem Median des Jahres 2009/2010 ähnelte (0,22 mg NH₄-N/L), ist der Abstand zwischen dem Medianwert und dem oberen Quantil und dem oberen Whisker viel größer (Abbildung 4.13). 50 % der Ammoniummesswerte sind kleiner als 0,22 mg NH₄-N/L, 25 % liegen zwischen 0,25 mg NH₄-N/L und 5,5 mg NH₄-N/L und 25 % zwischen 5,5 mg NH₄-N/L und 13 mg NH₄-N/L. Dies deutet auf eine stoßweise Einleitung von Abwasser hin.

Die Ammoniumkonzentration an der Station SNT ist auch ziemlich hoch, aber im Vergleich zu der Station CS STV niedriger.

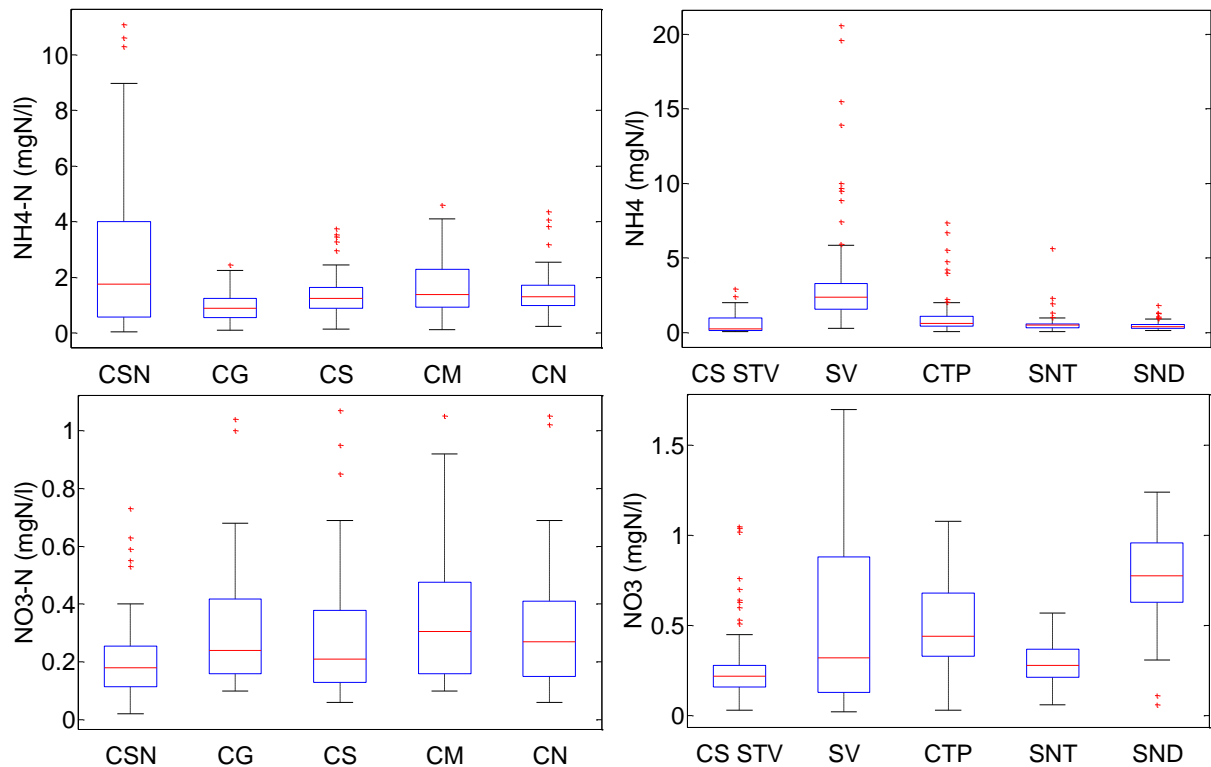


Abbildung 4.12: Ammonium- und Nitratgehalt des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.

Ähnlich wie mit organischen Stoffen (BSB₅) ist der Fluss an der Station CTP aufgrund der Abgabe von ungereinigten und hochkonzentrierten Tapiokaabwässern stark mit Ammonium belastet. Im Jahr 2009/2010 wurde ein Ammoniumwert von bis zu 7,4 mg NH₄-N/L gemessen, und auch alle Stationen am Hauptfluss haben einen höheren Ammoniumgehalt. Der Medianwert aller Stationen am Hauptfluss, außer der Station CSN, liegt bei ca. 1,3 mgNH₄-N/L; es werden maximale Konzentrationen von bis zu 4 mgNH₄-N/L erreicht.

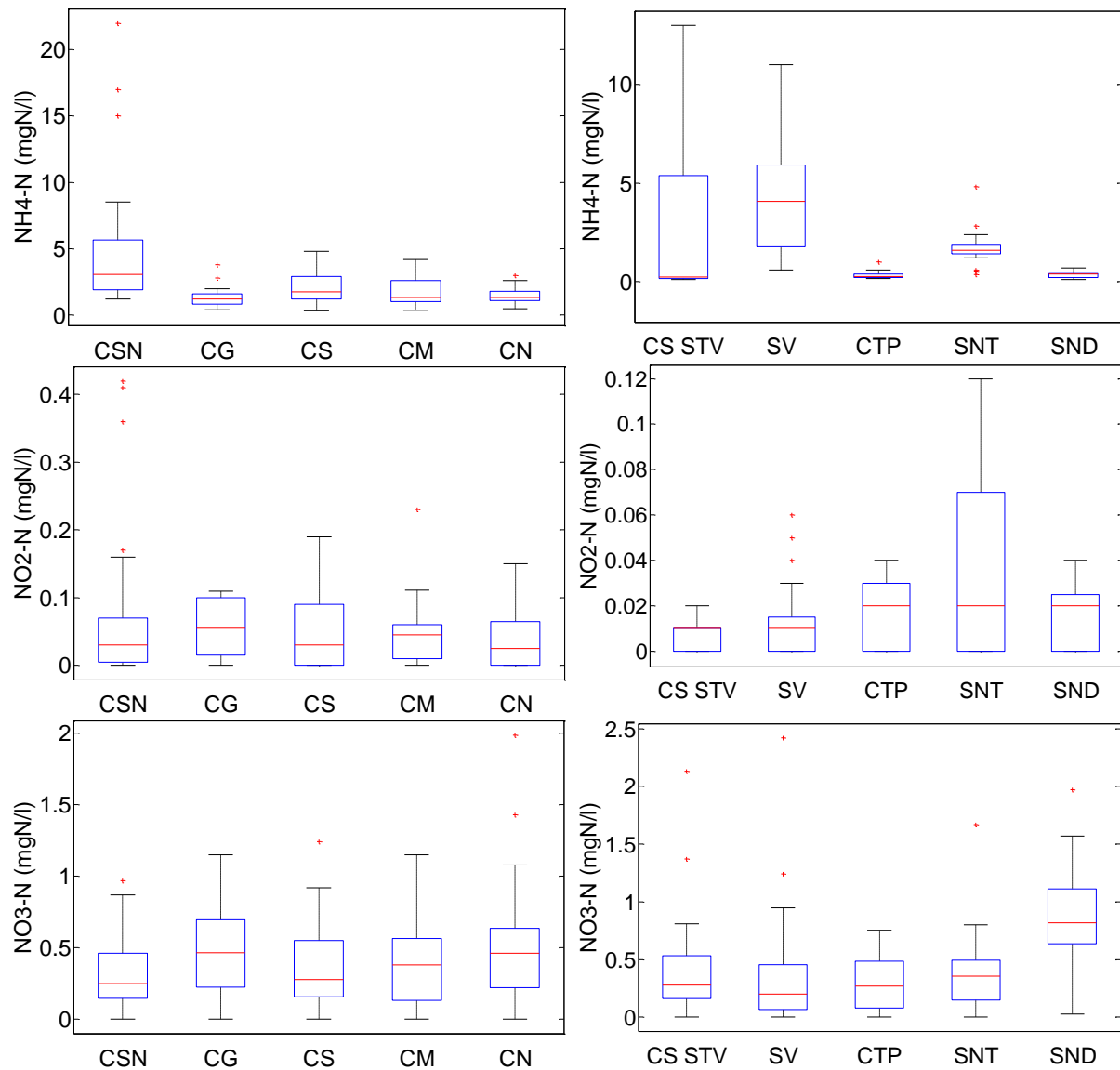


Abbildung 4.13: Ammonium-, Nitrit- und Nitratgehalt des Tay Ninh Flusses im Jahr 2013, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.

In Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass die Konzentrationen an Ammonium deutlich höher sind als die von Nitrat. Nitrat wurde in den beiden Messkampagnen gemessen, Nitrit dagegen nur in der zweiten Kampagne im Jahr 2013. Die beiden Messreihen deuten auf eine Hemmung der Oxidation von Ammonium zu Nitrat hin. Verglichen mit der ziemlich niedrigen Nitratkonzentration ist der Ammoniumgehalt sehr hoch. Nach Wetzel (2001) hat ein natürliches und nicht belastetes Gewässer das Verhältnis von NO_3^- -N: NH_4^+ -N von 25:1. Somit ist der Nitratgehalt in einem nicht gestörten Gewässer normalerweise deutlich höher als der Ammoniumgehalt, da Ammonium infolge der Nitrifikation zu Nitrat oxidiert wird. Am Tay Ninh Fluss ist dieses Verhältnis häufig umgekehrt. In der Tabelle 4.3 ist das Verhältnis von NO_3^- -N zu NH_4^+ -N an den Stationen am Hauptfluss aufgelistet, wobei das niedrigste bei 1:1 und das höchste bei 1:319 (Station CSN) liegt. Es ist deutlich sichtbar, dass die gemessene Nitratkonzentration im Jahr 2013 nie größer ist als die Ammoniumkonzentration, während im Jahr 2009/2010 nur einzelne Messwerte des Nitrats über denen von Ammonium liegen.

Das NO_3^- -N zu NH_4^+ -N - Verhältnis der Stationen an den Zuflüssen weicht von dem der Stationen am Hauptfluss ab, wie in der Tabelle 4.4 zu sehen ist. An der Station SND ist der Nitratgehalt sogar häufig höher als der Ammoniumgehalt, sowohl im Jahr 2009/2010 als auch im Jahr 2013. Das Verhältnis von NO_3^- -N zu NH_4^+ -N liegt zwischen 1:1 bis 8:1. An den Stationen CS STV, CTP, SNT variiert das Verhältnis, wobei der Ammoniumgehalt häufiger höher ist als der Nitratgehalt. An der Station SV liegt der gemessene Ammoniumgehalt im Jahr 2009/2010 meist über dem Nitratgehalt. Dies wurde durch die Messwerte im Jahr 2013 bestätigt. Das Verhältnis NO_3^- -N zu NH_4^+ -N der Station SV betrug bis zu 1:532. Wie bereits erwähnt, wurde bei der täglichen Messung während der zweiten Messkampagne im Jahr 2013 mehr Ammonium an den Stationen CS STV und SNT festgestellt. Da die Abwässer stoßweise abgegeben werden, können nur kurze Messintervalle (mindestens tägliche Messung) die Spitzen einigermaßen aussagekräftig erfassen. Eine tägliche Messung wurde bei der zweiten Messkampagne durchgeführt. Im Jahr 2009/2010 erfolgte die Beprobung der Stationen dagegen nur 2 Mal wöchentlich.

Tabelle 4.3: Das Verhältnis NO_3 -N zu NH_4 -N an den Stationen am Hauptfluss, basierend auf den Messwerten der ersten (2009/2010) und der zweiten Messkampagne (2013).

	CSN		CG		CS		CM		CN	
Anzahl der Messwerte	64	6	69	4	70	2	71	4	69	4
Min 2009/2010	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1.2	1:1
Max 2009/2010	1:180	6:1	1:160	6:1	1:109	6:1	1:205	8:1	1:127	4:1
Anzahl der Messwerte	28		26		25		28		28	
Min 2013	1:1		1:1		1:1		1:1		1:1	
Max 2013	1:319		1:23		1:96		1:51		1:94	

Tabelle 4.4: Das Verhältnis NO_3 -N zu NH_4 -N an den Stationen der Zuflüsse, basierend auf den Messwerten der ersten (2009/2010) und der zweiten Messkampagne (2013).

	CS STV		SV		CTP		SNT		SND	
Anzahl der Messwerte	45	26	66	4	47	24	59	15	13	61
Min 2009/2010	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Max 2009/2010	1:12	8:1	1:165	5:1	1:15	3:1	1:24	7:1	1:9	6:1
Anzahl der Messwerte	15	10	26	1	10	13	28		2	25
Min 2013	1:1	1:1	1:1		1:1	1:1	1:1		1:1	1:1
Max 2013	1:149	11:1	1:532	3:1	1:20	4:1	1:181		1:3	8:1

Der vietnamesische Standard für Wasser für Bewässerungszwecke fordert die Einhaltung von einem maximalen Ammoniumgehalt von 0,5 mg N/l und einem maximalen Nitratgehalt von 10 mg N/l (Tabelle 4.2). Somit wurden für den Tay Ninh Fluss die Grenze von Ammonium überschritten. Es besteht am Tay Ninh Fluss eine gute Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und dem Ammoniumgehalt (siehe Abbildung A.3 im Anhang). Die Leitfähigkeit ist ein Maß für die Gesamtheit der in einer Probe gelösten dissoziierten Stoffe (Elektrolyte) und somit ein Hinweis auf den Mineraliengehalt des Gewässers (Hütter, 1992). Die Elektrolyte natürlicher Gewässer sind in der Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Hauptelektrolyte (die Kationen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und die Anionen Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) kommen im Tay Ninh Einzugsgebiet in sehr geringer Menge vor. Dahingegen sind die Konzentrationen der Begleitstoffe wie Fe^{2+} , NH_4^+ und HPO_4^{2-} sehr hoch (Abbildung 4.12, Abbildung 4.13, Abbildung A.1 und Abbildung A.2).

Das gesamte Einzugsgebiet ist durch den Bodentyp Ferralic Acrisol geprägt. Ferralic Acrisole sind stark verwitterte saure Böden mit geringer Basensättigung (FAO, 2006). Die dauerhafte Verwitterung führt zur Dominanz stark resistenter Minerale wie Fe, Al, Mn. Die aktiven Tonminerale wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ wurden ausgewaschen und sind deshalb nur in sehr geringen Mengen vorhanden (Do *et al.*, 2006; FAO, 2006). Der gemessene Gesamteisengehalt am Tay Ninh Fluss ist extrem hoch (siehe Abbildung A.2 im Anhang). Insbesondere an der Station SV treten Konzentrationen von bis zu 26,5 mg Fe/L auf. Der Grund dafür könnte das Abwasser aus den Bergbauaktivitäten sein (Abbildung 4.11). Nach Informationen des Department of Natural Resources and Environment der Provinz Tay Ninh werden dort die Rohstoffe mit Grundwasser gewaschen. Im Rahmen des Tapioka-Projektes wurde der Boden des Tay Ninh Einzugsgebietes an 8 Stellen untersucht (Abbildung 4.11). Die Bodenproben wurden im „Institute of Resources Geography“ in HCMC analysiert. Das Ergebnis zeigte einen niedrigen Anteil der Ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ (siehe Tabelle A.1 im Anhang). Sehr schwach mineralisierte Gewässer ohne anthropogenen Einfluss haben eine Leitfähigkeit von 50 bis 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Hütter, 1992). Die durchschnittliche Leitfähigkeit des Tay Ninh Flusses ist aus den genannten geologischen Gründen sehr gering. Sie liegt bei 78 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wobei die Station SV die höchste Leitfähigkeit (141 $\mu\text{S}/\text{cm}$) aufweist. Hierfür ist als Grund die erwähnte Abwassereinleitung, vor allem mit NH_4^+ und HPO_4^{2-} , anzunehmen.

Tabelle 4.5: Elektrolyte natürlicher Wässer, nach Hütter (1992).

	Elektrolyte	
	Kationen	Anionen
Hauptinhaltsstoffe	Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}
Begleitstoffe	Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , Al^{3+}	F^- , Br^- , I^- , NO_2^- , HPO_4^{2-}
Spurenstoffe	Li^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	HS^-

In der ersten Messkampagne 2009/2010 wurde der Parameter Nitrit nicht gemessen. Von daher erfolgt die Bewertung des Nitrits nur mit dem Datensatz der zweiten Messkampagne im Jahr 2013. Insgesamt liegen 29 Messwerte vor, die vom 21.01.2013 bis zum 25.01.2013, vom 05.03.2013 bis zum 09.03.2013 und vom 04.07.2013 bis zum 22.07.2013 täglich aufgenommen wurden. Demnach ist der Nitritgehalt im Tay Ninh Fluss im Vergleich zu dem Ammoniumgehalt relativ gering (Abbildung 4.13). Im Mittel liegt der Medianwert des Nitrits aller Stationen bei 0,03 mg N/l (Tabelle 4.6), wobei die Stationen am Hauptfluss einen höheren Medianwert haben als die Stationen an den Zuflüssen. Der maximale Nitritgehalt der Stationen am Hauptfluss liegt zwischen 0,11 und 0,42 mg N/L, wobei die höchste Nitritkonzentration an der Station CSN aufgezeichnet wurde. Der Medianwert des Nitrits aller Stationen liegt nahe an der Obergrenze des Nitritgehaltes nach dem vietnamesischen Standard (0,04 mgN/L). Somit überschreitet der Nitritgehalt am Tay Ninh Fluss den Grenzwert häufig.

In einem natürlichen Gewässer ist der Nitritgehalt sehr niedrig (Wetzel, 2001). Nach Eddy und Williams (1987) setzt die Schädigung von Fischen ab 0,06 mg N/l ein. Demzufolge könnte der Nitritgehalt den Fischen am Tay Ninh Fluss Probleme bereiten, da die Nitritmesswerte im Untersuchungszeitraum häufig größer sind als 0,06 mgN/l (Abbildung 4.13). Die Anwohner und die Kontrollbehörden berichten auch von immer wieder auftretendem Fischsterben im Hauptfluss.

Tabelle 4.6: Median und maximaler Wert des Nitritgehaltes der zweiten Messkampagne (2013).

Station	Median (NO_2^- -Nmg/L)	Max (NO_2^- -Nmg/L)
CSN	0,03	0,42
CG	0,06	0,11
CS	0,03	0,19
CM	0,05	0,23
CN	0,03	0,15
CS STV	0,01	0,02
SV	0,01	0,06
CTP	0,02	0,04
SNT	0,02	0,12
SND	0,02	0,04
Mittelwert	0,03	0,14

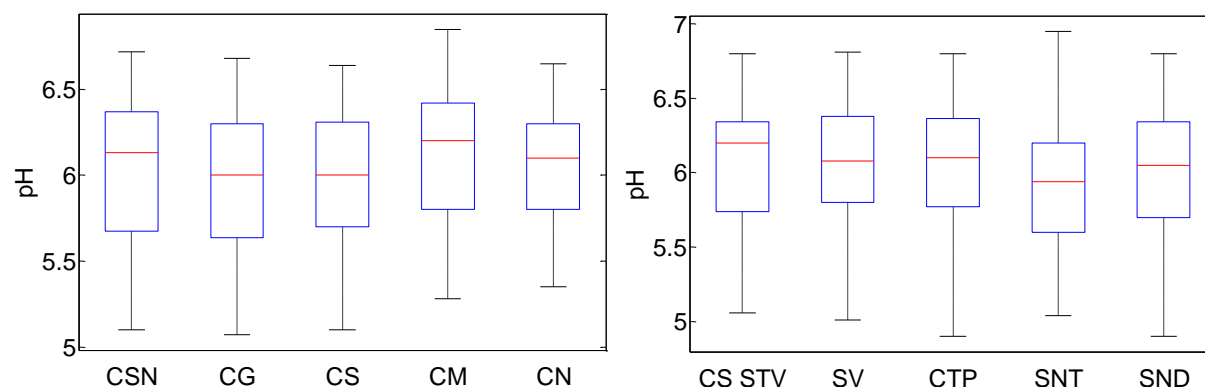


Abbildung 4.14: pH-Werte des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.

In der Abbildung 4.14 ist zu sehen, dass der pH-Wert aller Stationen am Tay Ninh Fluss im Untersuchungszeitraum 2009/2010 zwischen 5 und 7 liegt und zeitlich starken Schwankungen ausgesetzt ist. Der durchschnittliche Median liegt bei 6,0, d.h. 50% der Messwerte sind kleiner als 6,0. Folglich ist der pH-Wert des Tay Ninh Flusses sehr niedrig.

Ein Grund für die niedrigen pH-Werte des Flusses ist die geringe Pufferkapazität des Flusswassers, die geologisch bedingt ist. Die Pufferkapazität gibt an, wie stabil der pH-Wert des Wassers ist, wenn Hydroniumionen (H^+) bzw. Hydroxidionen (OH^-) in das Wasser gelangen. Nach Wilhelm (2008) ist die Pufferkapazität abhängig von dem Puffersystem des Wassers, wobei es sich bei einem natürlichen Gewässer um das Calcium–Kohlensäure–Wasser-System handelt. Dort verhindert das Gleichgewicht der Kohlensäure mit ihren Bestandteilen Kohlendioxid (CO_2), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Karbonat (CO_3^{2-}) eine Verschiebung des pH-Wertes. Je höher die Konzentration der Kohlensäure ist, desto größer ist die Pufferkapazität. Zur Bestimmung der Pufferkapazität des Tay Ninh Flusses wurden die Säurekapazität ($K_{\text{S}4,3}$) und die Basekapazität ($K_{\text{B}8,2}$) in der zweiten Messkampagne gemessen. Die Werte sind in der Abbildung 4.15 dargestellt. Die Säurekapazität ($K_{\text{S}4,3}$) stellt die erforderliche hinzuzugebende Säuremenge dar, um den pH-Wert 4,3 zu erreichen. Die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 ist hauptsächlich abhängig von den Hydrogencarbonat-, Carbonat- und Hydroxid-Ionen. Andere Puffersubstanzen, wie beispielsweise Ammoniak, Phosphate, Silicate und Anionen von Huminsäuren und anderen organischen Säuren, werden bei dieser Bestimmung

miterfasst (DIN 38049-7:2005-12). Die Basekapazität ($K_{B8,2}$) wird durch Zusatz von Natriumhydroxid-Lösung zu der Wasserprobe bestimmt, bis das Wasser den pH-Wert 8,2 erreicht hat. Die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 ist hauptsächlich eine Funktion des im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxids (CO_{2aq}) und der Wasserstoff-Ionenkonzentration. Sie wird auch von Ammonium-Ionen, Phosphaten und Silicaten beeinflusst (DIN 38049-7:2005-12).

Insgesamt haben alle Stationen des Tay Ninh Flusses eine niedrige Pufferkapazität (Abbildung 4.15). Im Durchschnitt liegen die Säurekapazität und die Basekapazität des Tay Ninh Flusses bei 0,45 mmol/L und 0,21 mmol/L. An den Stationen CSN, SV und CS STV wurden an den Tagen, an denen hohe Belastungen von Ammonium und Phosphat vorlagen, höhere Säurekapazitäten und Basekapazitäten gemessen. An den Messtagen mit niedrigen Ammonium- und Phosphatgehalten waren die beiden Kapazitäten sehr gering.

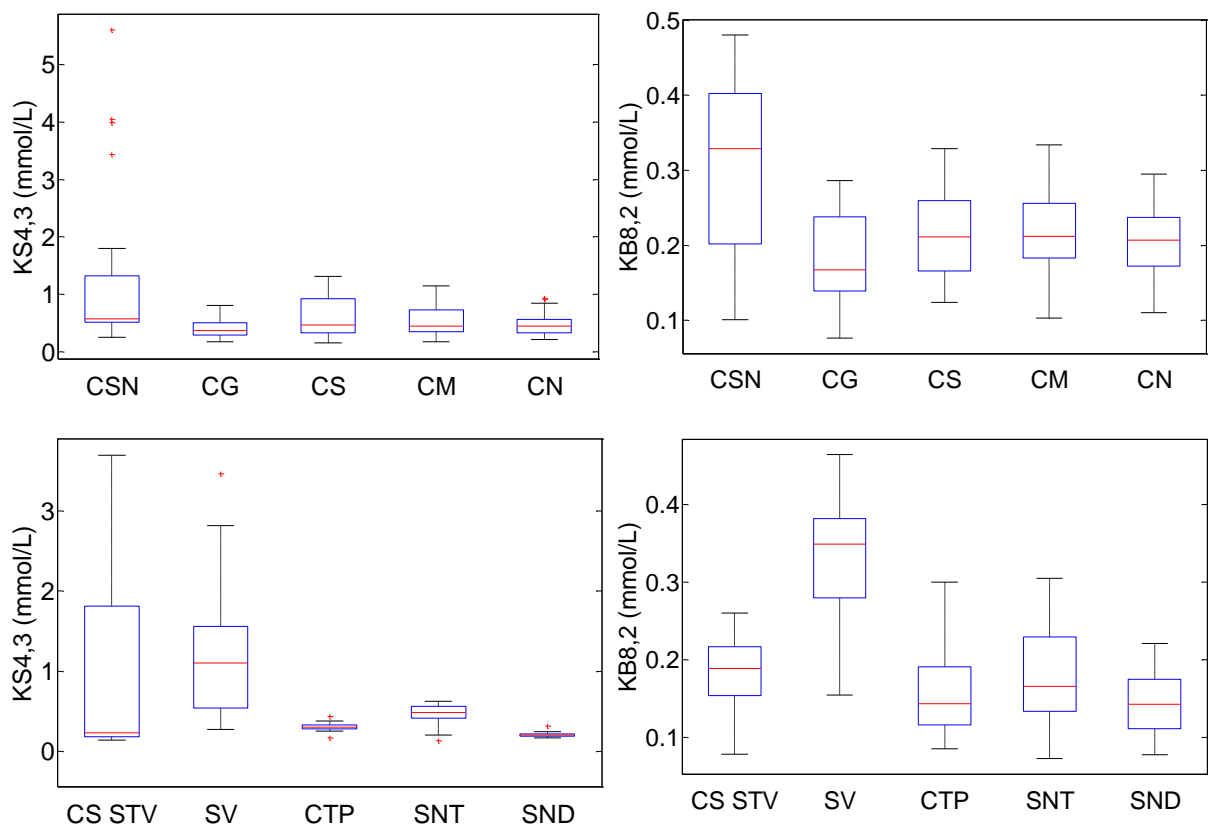


Abbildung 4.15: Säurekapazität ($K_{S4,3}$) und Basekapazität ($K_{B8,2}$) des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 2013, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.

Auch die Bodenuntersuchung im Gebiet zeigte niedrige pH-Werte der Böden zwischen 4,9 und 5,9 (mit Ausnahme der Station 7) (siehe Tabelle A.1 im Anhang). So haben nicht nur das Wasser der Oberflächenabflüsse und das Grundwassers, sondern auch das Wasser im Tay Ninh Fluss einen niedrigen pH-Wert. Ein weiterer Grund für das leicht saure Milieu des Tay Ninh Flusswassers ist die Einleitung von sauren Abwässern aus der Produktion von Tapioka-Stärke. Nach Fettig und Pick (2013) beträgt der pH-Wert des Abwassers nach dreistündiger Lagerung 4,5 (Tabelle 4.1). Es ist somit festzustellen, dass der geringe pH-Wert des Tay Ninh Flusses auf die niedrige Pufferkapazität, die Einleitungen von belasteten Abwässern und die sauren Zuflüsse aus dem Oberflächenabfluss und dem Grundwasserzufluss zurückzuführen ist.

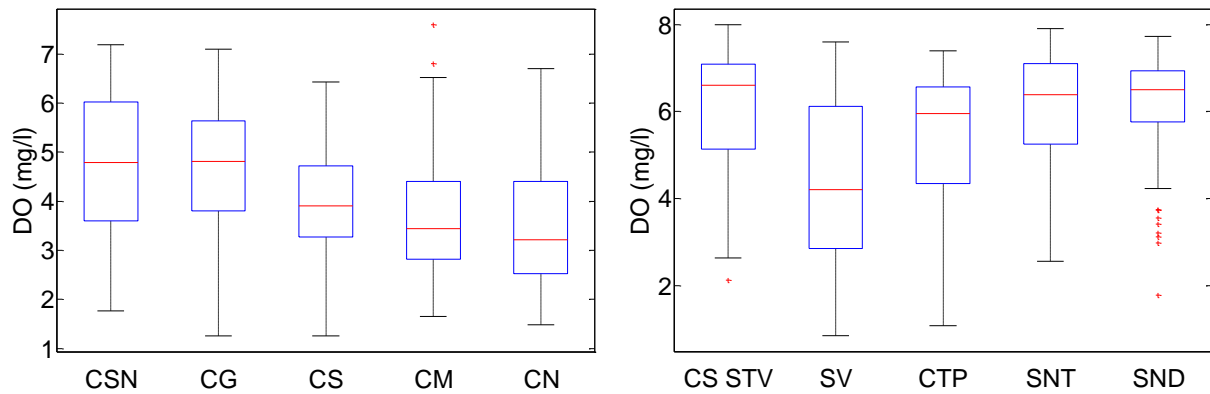


Abbildung 4.16: Sauerstoff des Tay Ninh Flusses, Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010, links: Stationen am Hauptfluss, rechts: Stationen an den Zuflüssen.

Die durchschnittliche Wassertemperatur des Tay Ninh Flusses liegt bei ca. 29°C. Damit sollte die Sättigungskonzentration des gelösten Sauerstoffs bei ca. 7,6 mg/L liegen. Der Median des Sauerstoffs der Messstationen am Hauptfluss nimmt mit der Flussstrecke ab und schwankt zwischen 3,2 und 4,8 mg/L (Abbildung 4.16), d.h. in 50% der Untersuchungszeit ist die Sauerstoffkonzentration kleiner als 3,2 und 4,8 mg/L. Am niedrigsten ist sie an der Station am Auslass des Einzugsgebietes, der Station CN. Von den Zuflüssen liegt bei der Station SV der größte Sauerstoffmangel vor. Des Weiteren tritt bei allen Stationen ein- oder mehrmals auch eine Sauerstoffkonzentration kleiner als 2,5 mg/L auf. Da die Nitrifikation gehemmt ist und somit wenig Sauerstoff für die Oxidation von Ammonium benötigt wird, ist die niedrige Sauerstoffkonzentration primär auf die Einleitung von organisch belasteten Abwässern im Einzugsgebiet und deren oxidativem Abbau zurückzuführen.

4.5 Bewertung der Nitrifikation im Tay Ninh Fluss

Wie im Kapitel 2.2 schon ausführlich erläutert, ist die Nitrifikation von der Wassertemperatur, dem Sauerstoff, dem pH-Wert und anderen Faktoren wie der Salinität und dem Licht abhängig. Nach Grunditz und Dalhammar (2001), Hellings *et al.* (1999), Groeneweg *et al.* (1994) und Charley *et al.* (1980) wachsen die Nitrifikanten optimal im Temperaturbereich zwischen 30°C und 40°C. Bansal (1976) und Bae *et al.* (2002) stellten fest, dass die Nitrifikanten in Gewässern gehemmt werden, wenn der Sauerstoff unter 0,5 mg/L sinkt. Da die Wassertemperatur des Tay Ninh Flusses durchschnittlich bei 29°C liegt, was für die Nitrifikation nahezu optimal ist, kann sie keinen hemmenden Einfluss auf die Nitrifikation haben. Auch der Sauerstoffgehalt im Fluss ist über den gesamten Untersuchungszeitraum höher als 1 mg/L und sollte auf die Nitrifikation keine große Wirkung ausüben.

Prosser (1990) und Suzuki *et al.* (1974) nennen als Wachstumsbereich für AOB einen pH-Wert zwischen 5,8 - 8,5 und für NOB einen pH-Wert zwischen 5,5 - 8,5. Nach der Untersuchung von Grunditz und Dalhammar (2001) liegt der pH-Einflussfaktor von AOB bei einem pH-Wert von 6,5 bei ca. 0,18 und von NOB bei einem pH-Wert von 6 bei ca. 0,1. Im Durchschnitt liegt der pH-Wert des Tay Ninh Flusses bei 6, wobei ein pH-Wert größer als 6,5 sehr selten vorkommt. Niedrige pH-Werte bis zu pH 5 und 5,5 wurden im Fluss häufig gefunden. Da der Ammoniumgehalt im Vergleich zu dem Nitrit- und Nitratgehalt am Tay Ninh Fluss sehr hoch ist, ist dies ein Hinweis darauf, dass der pH-Wert die Ammoniumoxidation im Fluss hemmt.

Boer und Kowalchuk (2001) und Allison und Prosser (1993) untersuchten die Oxidation von NOB unter niedrigem pH-Wert und stellten fest, dass sich diese Bakterien an die niedrigen pH-Werte adaptieren und im sauren Boden nitrifizieren können. Diese Theorie gilt natürlich nicht für alle Bakterienarten, aber am Tay Ninh Fluss scheint sie zu stimmen. Tabelle 4.4 zeigt das Verhältnis zwischen den Konzentrationen an NO_2^- -N und NO_3^- -N aller Stationen am Fluss. Außer bei wenigen Einzelwerten ist der Nitratgehalt im Fluss fast immer größer als der Nitritgehalt.

Tabelle 4.7: Das Verhältnis NO_2^- -N: NO_3^- -N aller Stationen, basierend auf den Messwerten der zweiten Messkampagne (2013).

	CS STV	SV	CTP	SNT	SND	CSN	CG	CS	CM	CN
Min 2013	1:5	1:3	1:1	1:1	1:22	1:1	1:2	1:1	1:1	1:1
Max 2013	1:213	1:95	1:28	1:59	1:78	1:59	1:73	1:62	1:115	1:57

Zusammengefasst ist festzuhalten, dass die Ammoniumoxidation im Tay Ninh Fluss hauptsächlich durch den niedrigen pH-Wert gehemmt wird. Dies gilt nicht in gleichem Maß für die Nitritoxidation, d.h. die Nitritoxidanten können sich an das saure Flusswasser anscheinend besser anpassen als die Bakterienarten der Ammoniumoxidanten. Diese Anpassung wird im Kapitel 6 näher untersucht.

5 Anwendung eines hydrodynamischen Gewässergütemodells zur Simulation der Gewässergüte des Tay Ninh Flusses

Im Rahmen des TAPIOKA-Verbundprojektes wurde das SWAT-Modell für den Wasserhaushalt des Einzugsgebietes und den Stofftransport in das Hauptgewässer und das HEC-RAS-Modell für die Hydrodynamik und Wasserqualität des Hauptgewässers eingesetzt. SWAT und HEC-RAS können den pH-Wert nicht simulieren, ebenso nicht den Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation. HEC-RAS ist ein geschlossenes Modell, der Code kann nicht von dem Benutzer selbst geändert werden.

Im Rahmen dieser Studie wurde das CE-QUAL-W2-Modell auf den Tay Ninh Fluss angewandt. CE-QUAL-W2 ist ein zweidimensionales (longitudinal - vertikales) physikalisch basiertes Modell zur Simulation der Hydrodynamik und der Wasserqualität, welches weltweit verbreitet zur Modellierung von Oberflächengewässern wie Flüsse, Seen, Reservoirs und Ästuare und Kombinationen von diesen verwendet wird. Das Modell wird seit 1975 gemeinsam von der Portland State University, Oregon, und der Waterways Experimental Station des U.S. Army Corps of Engineers, Vicksburg, Mississippi entwickelt. Die Programmiersprache ist FORTRAN 90/95. Der frei verfügbare Code des Modells erlaubt dem Anwender, beliebige Veränderungen und Erweiterungen im Modell durchzuführen. Darüber hinaus ist das Modell in der Lage, den pH-Wert zu simulieren.

5.1 Modellbeschreibung

Im hydrodynamischen Teil des Modells werden der Durchfluss, die Fließgeschwindigkeit, der Wasserspiegel und die Wassertemperatur simuliert. Auf Grund des Einflusses der Temperatur auf die Dichte des Wassers ist das Temperaturmodul direkt an das Hydraulikmodul gekoppelt. Das Hydraulikmodul berechnet die Wasserspiegellagen und Fließgeschwindigkeiten sowohl unter stationären als auch unter instationären Bedingungen. Im Gewässergütemodul von CE-QUAL-W2 werden insgesamt 28 Kenngrößen der Wasserqualität (Systemvariable) berechnet, wie z.B. anorganisch gelöstes Phosphat, organischer Phosphor, Ammonium, Nitrat, organischer Stickstoff oder gelöster Sauerstoff. Zusätzlich können bis zu 60 Parameter aus den Systemvariablen abgeleitet und ausgegeben werden, wie z.B. pH-Wert, gelöster organischer Kohlenstoff. Seit der Version 3.5 können sowohl Phytoplankton, Makrophyten, als auch Zooplankton und ihre Effekte auf die Gewässergüte modelliert werden.

Nachfolgend werden die wichtigsten Gleichungen der Hydrodynamik, des Stofftransportes und der Reaktionen innerhalb des Gewässers bzw. des Gewässerabschnitts im Überblick erläutert. Die Gleichungen stammen aus dem Benutzerhandbuch des Modells (Cole und Wells, 2011). Die Grundgleichungen für die hydrodynamische Modellierung basieren auf den Erhaltungssätzen für Masse und Impuls, die als Kontinuitätsgleichung und Navier-Stokes-Gleichung (Impulsgleichung) bezeichnet werden. Für eine zweidimensionale, inkompressible Strömung gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial UB}{\partial x} + \frac{\partial WB}{\partial z} = qB \quad 5.1$$

mit:

x: Fließrichtung

z: vertikale Richtung

U: Geschwindigkeit in x-Richtung (Fließrichtung) (m/s)

B: Gewässer-Breite (m)

W: Geschwindigkeit in z-Richtung (vertikale Richtung) (m/s)

q: seitliche Zuflüsse pro Zellvolume (1/s)

Die Impulsgleichungen in Fließrichtung (x-Richtung) und vertikale Richtung (z-Richtung) setzen sich zusammen aus lokaler und konvektiver Beschleunigung, Schwerkraft, Druckkraft und Spannungen. Für die x-Richtung lautet die Gleichung:

$$\underbrace{\frac{\partial UB}{\partial t}}_{\text{lokale Beschleunigung}} + \underbrace{\frac{\partial UUB}{\partial x} + \frac{\partial WUB}{\partial z}}_{\text{konvektiv Beschleunigung}} = \underbrace{gB \sin \alpha}_{\text{Schwerkraft}} - \underbrace{\frac{B}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x}}_{\text{Druckkraft}} + \underbrace{\frac{1}{\rho} \frac{\partial B \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial B \tau_{xz}}{\partial z}}_{\text{turbulente Schubspannungen}} \quad 5.2$$

mit:

U: Geschwindigkeit in x-Richtung (Fließrichtung) (m/s)

B: Breite

t: Zeit (d)

W: Geschwindigkeit in z-Richtung (vertikale Richtung) (m/s)

g: Erdbeschleunigung (= 9,8 m/s²)

α : Gerinneneigung

P: Kompressionskraft (N/m²)

ρ : Dichte von Wasser (kg/m³)

τ : Turbulente Schubspannungen (N/m²)

Unter der Annahme, dass die vertikalen Geschwindigkeiten im Vergleich zu den longitudinalen Geschwindigkeiten sehr klein sind, wird die Impulsgleichung in z-Richtung wie folgt vereinfacht:

$$g \cos \alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} \quad 5.3$$

Direkt an die Hydraulikberechnung schließt sich die Gewässergüteberechnung an, bei der verschiedene Kenngrößen (Parameter) zur Charakterisierung des aquatischen Ökosystems simuliert werden. Diese Kenngrößen stehen miteinander in einer Wechselwirkung. Die Hydraulikberechnung liefert dann der Gewässergütemodellierung die longitudinale und vertikale (x- und z-Richtung) Geschwindigkeit, die Temperatur sowie den Dispersionskoeffizienten der untersuchten Variable. Zur Berechnung der zeitlichen und räumlichen Änderung der betrachteten Substanz gilt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial B \phi}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial UB \phi}{\partial x} + \frac{\partial WB \phi}{\partial z}}_{\text{advektiver Transport}} - \underbrace{\frac{\partial \left(B D_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(B D_z \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)}{\partial z}}_{\text{diffusiver Transport}} = \underbrace{q_{\phi} B}_{\text{Seitliche Zuflüsse/ Abflüsse}} + \underbrace{S_{\phi} B}_{\text{Reaktionen}} \quad 5.4$$

mit:

S_{\emptyset} : Quelle-/ Senkenterm ($\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

\emptyset : Konzentration der betrachteten Substanz (g m^{-3})

Mit dem advektiven Transport bewegt sich die Substanz mit der Strömung, ohne ihre Konzentration zu verändern. Durch die molekulare Diffusion wird die gelöste Substanz infolge eines Konzentrationsgefälles in alle Richtungen ausgebreitet. Modellierbare Reaktionen innerhalb des Gewässerabschnitts sind Abbau-, Wachstum-, Sedimentation-, Respirationsprozesse usw.

Da insbesondere Ammonium und Nitrat bei dieser Studie betrachtet werden, werden ihre Quelle- und Senkenterme (S_{\emptyset} in der Gleichung 5.4) näher erläutert. Die Quellen- und Senkenterme präsentieren die zeitliche Änderung der Masse von einer Substanz, bedingt durch kinetische Reaktionen, und sind in der Abbildung 5.1 dargestellt. Ammonium entsteht durch den Abbau organischer Substanzen im Wasser und im Sediment. In Kombination mit dem Wachstum bzw. der Photosynthese wird Ammonium und Nitrat von Algen und Epiphyten aufgenommen. Im Modell sind die Makrophyten nur in der Lage, das Ammonium aufzunehmen. Algen und Epiphyten nehmen sowohl Ammonium als auch Nitrat für ihr Wachstum auf. Ammonium wird durch die Respiration und anaerobe Freisetzung aus dem Sediment in den Wasserkörper zurückgegeben. Infolge der Nitrifikation wird Ammonium unter Sauerstoffverbrauch in Nitrit/Nitrat oxidiert. Das Modell betrachtet Nitrit und Nitrat zusammengefasst als eine Substanz, die mittels der Denitrifikation aus dem Gewässer entfernt wird.

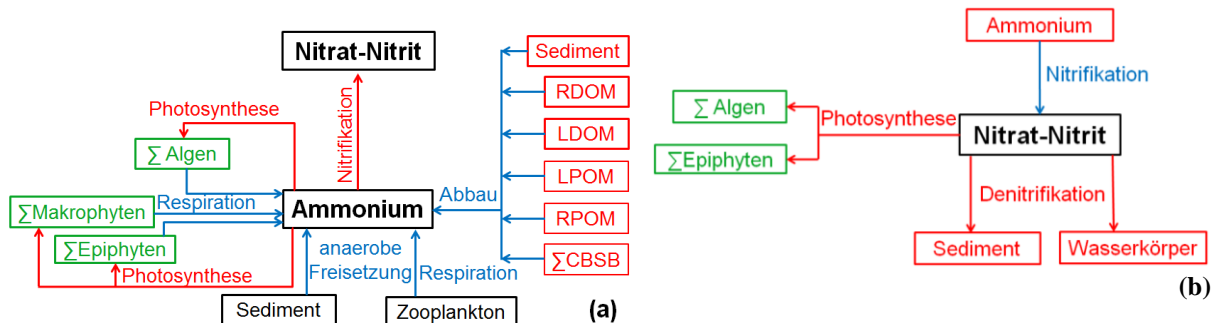


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Quellen und Senken in der Simulation von Ammonium (a) und Nitrat (b) im CE-QUAL-W2, blaue Pfeile: Quellen, rote Pfeile: Senken (aufbereitet aus Cole und Wells, 2011).

Die Quellen- und Senkenterme von Ammonium und Nitrit/Nitrat werden in CE-QUAL-W2 mit den Gleichungen 5.5 und 5.6 mathematisch wie folgt nachgebildet:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{NH}_4} = & \underbrace{\sum K_{\text{ar}} \delta_{\text{Na}} \Phi_{\text{a}}}_{\text{Algenrespiration}} - \underbrace{\sum K_{\text{ag}} \delta_{\text{Na}} \Phi_{\text{a}} P_{\text{NH}_4}}_{\text{Algenwachstum}} + \underbrace{\sum K_{\text{er}} \delta_{\text{Ne}} \Phi_{\text{e}}}_{\text{Epiphytonrespiration}} - \underbrace{\sum K_{\text{eg}} \delta_{\text{Ne}} \Phi_{\text{e}} P_{\text{NH}_4}}_{\text{Epiphytonwachstum}} \\
 & + \underbrace{K_{\text{LDOM}} \delta_{\text{NOM}} \gamma_{\text{T_OM}} \gamma_{\text{DO3}} \Phi_{\text{LDOM}}}_{\text{leicht abbaubarer DOM}} + \underbrace{K_{\text{RDOM}} \delta_{\text{NOM}} \gamma_{\text{T_OM}} \gamma_{\text{DO3}} \Phi_{\text{RDOM}}}_{\text{schwer abbaubarer DOM}} \\
 & + \underbrace{K_{\text{LPOM}} \delta_{\text{NOM}} \gamma_{\text{T_OM}} \gamma_{\text{DO3}} \Phi_{\text{LPOM}}}_{\text{leicht abbaubarer POM}} + \underbrace{K_{\text{RPOM}} \delta_{\text{NOM}} \gamma_{\text{T_OM}} \gamma_{\text{DO3}} \Phi_{\text{RPOM}}}_{\text{schwer abbaubarer POM}} \\
 & + \underbrace{K_{\text{sed}} \delta_{\text{NOM}} \gamma_{\text{T_SOD}} \gamma_{\text{DO3}} \Phi_{\text{sed}}}_{1\text{-Ordnung Sedimentfreisetzung}} + \underbrace{\text{SOD}_{\text{NH}_4} \gamma_{\text{DO2}} \frac{A_{\text{Sed}}}{V}}_{0\text{-Ordnung Sedimentfreisetzung}} \\
 & + \underbrace{\sum K_{\text{CBOD}} R_{\text{CBOD}} \delta_{\text{N-CBOD}} \theta^{T-20} \gamma_{\text{DO3}} \Phi_{\text{CBOD}}}_{\text{CBOD Abbau}} - \underbrace{K_{\text{NH}_4} \gamma_{\text{T_NH}_4} \gamma_{\text{DO1}} \Phi_{\text{NH}_4}}_{\text{Nitrifikation}} \\
 & + \underbrace{\sum (K_{\text{mr}} - (1 - f_{\text{nsed}}) K_{\text{mg}}) \delta_{\text{Nm}} \Phi_{\text{macro}}}_{\text{Nettomakrophytenwachstum}} + \underbrace{\sum K_{\text{Zr}} \delta_{\text{Nz}} \Phi_{\text{zoo}}}_{\text{Zooplanktonrespiration}}
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

mit:

A_{Sed} :	Oberfläche des Sediments (m^2)
V :	Volumen der Zelle (m^3)
f_{nsed} :	vom Sediment aufgenommener Makrophytenstickstoff
δ_{Na} :	stöchiometrischer Koeffizient Stickstoff zur Algenbiomasse
δ_{Ne} :	stöchiometrischer Koeffizient Stickstoff zur Epiphytonbiomasse
δ_{Nm} :	stöchiometrischer Koeffizient Stickstoff zur Makrophytenbiomasse
δ_{Nz} :	stöchiometrischer Koeffizient Stickstoff zum Zooplankton
δ_{NOM} :	stöchiometrischer Koeffizient Stickstoff zur organischen Masse
$\delta_{\text{N-CBOD}}$:	stöchiometrischer Koeffizient Stickstoff zu CBOD
$\gamma_{\text{T_NH}_4}$:	Temperatureinflussfaktor für die Nitrifikation
γ_{DO} :	Sauerstoffeinflussfaktor
$\gamma_{\text{T_NO}_x}$:	Temperatureinflussfaktor für die Denitrifikation
$\gamma_{\text{T_OM}}$:	Temperatureinflussfaktor für den Abbau organischer Masse im Wasser
$\gamma_{\text{T_SOD}}$:	Temperatureinflussfaktor für den Abbau organischer Masse im Sediment
θ :	Temperatureinflussfaktor für CBOD
R_{CBOD} :	Konversionsfaktor CBOD zu CBODultimate
P_{NH_4} :	Ammonium-Präferenzfaktor
K_{NH_4} :	Nitrifikationsrate ($1/\text{s}$)
K_{ar} :	Algen-Respirationsrate ($1/\text{s}$)
K_{ag} :	Algen-Wachstumsrate ($1/\text{s}$)
K_{mg} :	Makrophyten-Wachstumsrate ($1/\text{s}$)
K_{mr} :	Makrophyten-Respirationsrate ($1/\text{s}$)
K_{Zr} :	Zooplankton-Respirationsrate ($1/\text{s}$)
K_{LDOM} :	Abbaurrate leicht abbaubarer DOM ($1/\text{s}$)
K_{RDOM} :	Abbaurrate schwer abbaubarer DOM ($1/\text{s}$)
K_{LPOM} :	Abbaurrate leicht abbaubarer POM ($1/\text{s}$)
K_{RPOM} :	Abbaurrate schwer abbaubarer POM ($1/\text{s}$)
K_{CBOD} :	Abbaurrate von CBOD ($1/\text{s}$)
K_{sed} :	Abbaurrate von Sediment ($1/\text{s}$)
SOD_{NH_4} :	Ammoniumfreisetzungsrage von Sediment ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Φ_{NH_4} :	Konzentration von Ammoniumstickstoff (g/m^3)

Φ_a :	Konzentration der Algen (g/m^3)
Φ_{LDOM} :	Konzentration leicht abbaubarer DOM (g/m^3)
Φ_{RDOM} :	Konzentration schwer abbaubarer DOM (g/m^3)
Φ_{LPOM} :	Konzentration leicht abbaubarer POM (g/m^3)
Φ_{RPOM} :	Konzentration schwer abbaubarer POM (g/m^3)
Φ_{CBOD} :	Konzentration von CBOD (g/m^3)
Φ_{macro} :	Konzentration von Makrophyten (g/m^3)
Φ_{zoo} :	Konzentration von Zooplankton (g/m^3)
Φ_{sed} :	Konzentration von organischem Sediment (g/m^3)

$$S_{\text{NO}_x} = \underbrace{K_{\text{NH}_4} \gamma_{\text{T-NH}_4} \gamma_{\text{DO1}} \Phi_{\text{NH}_4}}_{\text{Nitrifikation}} - \underbrace{K_{\text{NO}_x} \gamma_{\text{T-NO}_x} \gamma_{\text{DO2}} \Phi_{\text{NO}_x}}_{\text{Detritifikation Wassersäule}} - \underbrace{\omega_{\text{NO}_x} \frac{\partial \Phi_{\text{NO}_x}}{\partial z}}_{\text{Sedimentdenitrifikation}} - \underbrace{\sum K_{\text{ag}} \delta_{\text{Na}} \Phi_a (1 - P_{\text{NH}_4})}_{\text{Algenwachstum}} - \underbrace{\sum K_{\text{eg}} \delta_{\text{Ne}} \Phi_e (1 - P_{\text{NH}_4})}_{\text{Epiphytenwachstum}} \quad 5.6$$

mit:

K_{NO_x} : Denitrifikationsrate [$1/\text{s}$]

ω_{NO_x} : Transfargeschwindigkeit von Sediment [m/s]

Φ_{NO_x} : Konzentration von Nitrat/Nitrit [g/m^3]

Der Nutzer gibt dem Modell die Raten in d^{-1} (Tag) ein und das Modell rechnet dann die Raten in s^{-1} (Sekunde) um, da der Zeitschritt des Modells in Sekunde ist. Der Einfluss der Wassertemperatur wird mit dem Ansatz von Thornton und Lessem (1978) berechnet (siehe Gleichung 3.3 bis 3.7), wobei nur die steigender Ratemultiplikator verwendet wird. Der Einfluss des Sauerstoffs auf die Reaktionen ist im Benutzerhandbuch nicht deutlich erläutert. Dies kann bei Nutzern zu Missverständnissen bezüglich der Abhängigkeit der Abbauprozesse von der Sauerstoffverfügbarkeit führen. Die in CE-QUAL-W2 implementierten Algorithmen mussten deshalb selbst mit Hilfe des Modellcodes identifiziert werden. Es wurden insgesamt 3 Gleichungen zur Berechnung des Sauerstoffeinflusses in CE-QUAL-W2 verwendet. Die erste Gleichung ist die bekannte Monod-Gleichung. Diese Gleichung wird zur Berechnung des Sauerstoffeinflusses auf die Nitrifikation verwendet:

$$\gamma_{\text{DO1}} = \frac{\text{DO}}{k_{\text{DO}} + \text{DO}} \quad 5.7$$

mit:

k_{DO} : Halbsättigungskonstante für Sauerstoff

Die zweite Gleichung wird zur Berechnung des Sauerstoffeinflusses auf die Denitrifikation angewandt. Da die Denitrifikation unter Sauerstoffmangel stattfindet (je kleiner der Sauerstoffgehalt ist, desto schneller wird Nitrat reduziert), verläuft die Einflusskurve des Sauerstoffs gegenläufig zur Kurve der Gleichung 5.7 und wird wie folgt berechnet:

$$\gamma_{\text{DO2}} = 1 - \gamma_{\text{DO1}} \quad 5.8$$

Die Denitrifikation im Sediment ist unabhängig von dem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoff beeinflusst den biologischen Abbau der organischen Substanzen entweder voll ($\gamma_{DO3} = 0$), d.h. dass kein Abbau stattfindet, oder gar nicht ($\gamma_{DO3} = 1$). Zwischenstufen existieren nicht. Wenn im Gewässer noch Sauerstoff vorhanden ist - auch bei sehr niedrigen Konzentrationen (für $DO > e^{-10}$) - findet der maximale Abbau statt (Gleichung 5.9).

$$\gamma_{DO3} = (1.0 + a) * 0.5 \quad 5.9$$

$a = 1$ wenn $DO - e^{-10} > 0$ und $a = -1$ wenn $DO - e^{-10} < 0$

5.2 Modellaufbau und Datenaufbereitung

Das Aufstellen des Gewässergütemodells CE-QUAL-W2 erfordert zunächst den Aufbau der Bathymetrie, welche die Längen, Breiten, Tiefen und Ausrichtung der Segmente umfasst. Im Rahmen des Projektes wurden ca. 50 Querprofile auf einer Flussstrecke von ca. 24 km zur Erstellung der Geometrie des Flusses in Kooperation mit lokalen Partnern aufgenommen. Jedes Querprofil hat eine Breite von ca. 460 m. Das Modell CE-QUAL-W2 bietet keine Hilfe zur Erstellung der Bathymetrie, die sehr viel Zeit im Anspruch nimmt. Der Nutzer ist deshalb auf andere Hilfsprogramme angewiesen. Es wurden insgesamt 3 Programme eingesetzt. Zur Verfeinerung der Profildichte wurden die 50 gemessenen Querprofile mit dem HEC-RAS-Modell (Brunner, 2008) interpoliert, sodass nach der Interpolation 143 Querprofile zur Verfügung standen. Diese Querprofile wurden anschließend mit Hilfe des SMS-Programmes (Aquaveo, 2008) durch eine Triangulation in einen Flussschlauch umgeformt. Schließlich erfolgte die Aufteilung des Flussschlauches in Segmente (Längsrichtung) und Layers (Tiefe) anhand des Programmes WMS (Aquaveo, 2010). Für die Bathymetrieerstellung konnten Arbeiten von Schimmelpfennig (2013) herangezogen und weiter aufbereitet werden.

Das Modell umfasst den Flussverlauf von Cau Suoi Nuc bis Cau Noi (Abbildung 4.11). Für diesen Flussabschnitt lagen aus dem eigenen Monitoring die notwendigen Daten wie die Querprofile, die Abflüsse, die Güte sowie die gemessenen Wasserstände an der Station Cau Noi als unterstromige Randbedingung vor. Insgesamt wurde das Modell aus 66 Segmenten (mit 2 inaktiven Segmenten für oberstrom und unterstrom) aufgebaut, die wiederum in vertikaler Richtung in Layers unterteilt wurde. Jeder Layer hat eine Höhe von 0,5 m. Die Anzahl der Layers nimmt von oberstrom nach unterstrom zu und variiert zwischen 12 und 35. Um die diffusen Einträge aus den Teileinzugsgebieten den Flussabschnitten zuzuordnen, wurden die Segmente in 10 "Branches" aufgeteilt. Zwischen den Branches liegt jeweils ein inaktives Segment. In CE-QUAL-W2 kann das Gewässer in verschiedene Wasserkörper unterteilt werden. Für jeden Wasserkörper können Gewässereigenschaften wie die hydraulischen Koeffizienten, die chemischen und physikalischen Raten sowie Konstanten festgelegt werden. Dies ermöglicht eine bessere Nachbildung der Gewässer mit unterschiedlichen Eigenschaften. Der Tay Ninh Fluss wurde in 2 Wasserkörper aufgeteilt. Der erste Wasserkörper erstreckt sich von oberstrom bis zum Segment 35, das oberhalb von der Hauptstadt Tay Ninh (Abbildung 5.2) liegt. Dieser Flussabschnitt wird noch nicht so stark von Haushaltsabwässern beeinflusst. Der zweite Körper erstreckt sich von Segment 38 bis zur Station Cau Noi (Segment 65). Tabelle 5.1 liefert einen Überblick über die Monitoringstationen am Hauptfluss mit den zugeordneten Segmenten und Wasserkörpern.

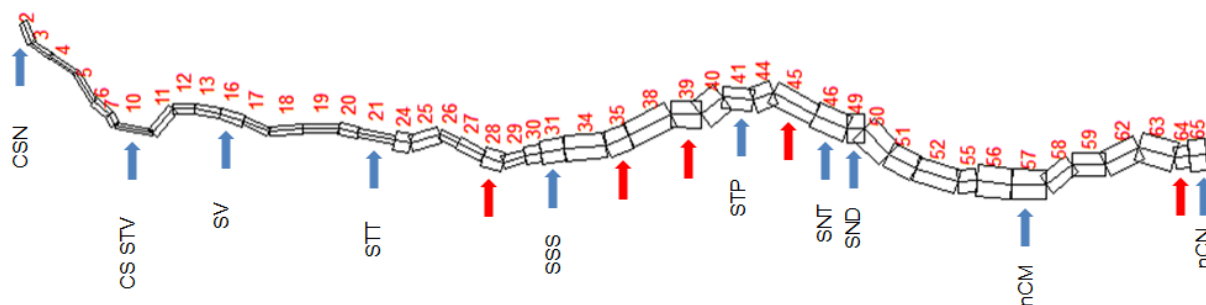


Abbildung 5.2: Übersicht der Aufteilung des Tay Ninh-Flusses in Segmente von Oberstrom (Segment 2) nach Unterstrom (Segment 65) mit den Zuflüssen (blaue Pfeile) und den punktuellen Einleitungen der Firmen (rote Pfeile). Die Abkürzungen der Zuflüsse sind im Kapitel 4.4 zu finden.

Tabelle 5.1: Monitoringstationen am Hauptfluss mit den zugeordneten Segmenten und Wasserkörpern.

Stationen	Segment	Wasserkörper
Cau Suoi Nuc	2	1
Cau Gio	35	1
Cau Sat	45	2
Cau Moi	57	2
Cau Noi	65	2

Die Randbedingungen sind die täglichen Zuflüsse aus dem SWAT-Modell (Version 2009.93.5) und die gemessenen Gütedaten der Zuflüsse, an denen Messdaten vorhanden sind. Für die kleineren Zuflüsse wie STT, SSS, nCM, nCN (Abbildung 5.2) existieren keine Gütemessdaten. Diese wurden aus den Ergebnissen des SWAT-Modells entnommen. Das SWAT Modell wurde im Rahmen des Tapioka-Projektes für den Tay Ninh Fluss zur Simulation des Wasserhaushaltes und des Stofftransportes im Einzugsgebiet angewandt. Das Modell SWAT wurde Anfang der 90er Jahre für das ARS (Agricultural Research Service) in Texas/USA von J. Arnold entwickelt (Neitsch *et al.*, 2009). Das Modell ist für den Einsatz in meso- bis makroskaligen Einzugsgebieten konzipiert. Die hydrologischen und chemischen Prozesse werden physikalisch basiert abgebildet. Im Einzelnen können mit dem SWAT-Modell die Prozesse und Interaktionen des Landschaftswasserhaushaltes, des Transportes von Nährstoffen (Stickstoff und Phosphor) im Boden und im Fließgewässer sowie die Erosion modelliert werden. Die Berechnungen können in Jahres-, Monats- oder Tageszeitschritten – seit kurzem auch in Stundenzeitschritten – durchgeführt werden (Huyen-Le *et al.*, 2013). Die Daten aus dem SWAT-Modell entlang des Tay Ninh Flusses wurden nach Lage der entwässerten Teileinzugsgebiete im SWAT-Modell den Segmenten im CE-QUAL-Modell zugeordnet und in das Modell eingebaut (Abbildung 5.2).

Neben diesen direkt zugeordneten Zuflüssen, welche Fließgewässer repräsentieren, wurden aus dem SWAT-Modell diffuse Gebietszuflüsse entnommen und den Branches des CE-QUAL-Modells zugeordnet (Prilop, 2011). Das SWAT-Modell lieferte dem CE-QUAL-W2 Modell sowohl die Abflüsse als auch die Güte der diffusen Einträge. Da der Tay Ninh Fluss unter Tideeinfluss steht, wurden die gemessenen Wasserstände der Cau Noi Station, welche ab dem 15.09.2009 vier Mal täglich gemessen wurden, als Randbedingung für das letzte Segment bzw. Unterstrom des simulierten Flussabschnittes angegeben.

Für die Kalibrierung der Gewässergüte in SWAT müssen grundsätzlich Angaben zu Bewirtschaftungs- und Düngerpläne für die unterschiedlichen Landnutzungen sowie Stofffrachten der im Einzugsgebiet liegenden Fabriken und Haushalte vorhanden sein. Diese Informationen gibt es nicht ausreichend in Vietnam. Spezifische Kenngrößen müssen deshalb geschätzt werden. Bewirtschaftungs- und Düngerpläne wurden für die Landnutzungsformen einjährige Pflanzen (Maniok), mehrjährige Pflanzen (Kautschukbäume), Reisfelder, Obstbäume und Wald aufgestellt (siehe Abbildung 4.4). Die Zeitpunkte für Aussaat und Ernte sowie die Zeitpunkte und Mengen der Düngergaben entsprechen den üblichen landwirtschaftlichen Praktiken in Südvietnam und wurden anhand der Angaben des lokalen Landwirtschaftsministeriums, der Southern Vietnam Fertilizer Company (<http://www.phanbonmiennam.com.vn>) und verschiedener Literaturquellen (z.B. Bong *et al.*, 2005) abgeleitet. Je nach Landnutzung schwanken die Düngergaben für Stickstoff zwischen 80 und 300 kg ha⁻¹ a⁻¹ und für Phosphor zwischen 40 und 90 kg ha⁻¹ a⁻¹ (Huyen-Le *et al.*, 2013). Diese Angaben sind nur die empfohlenen Mengen der Behörde. Ob die Landwirte solchen Anweisungen folgen und wie sie real ihre Felder düngen, konnte im Projekt TAPIOKA nicht untersucht werden. Für die Simulation wurden deshalb die Angaben der Behörden in das Modell SWAT eingegeben.

Zu den punktuellen Einleitern werden die Haushalte und Fabriken gezählt. Basierend auf den Daten der statistischen Jahrbücher der Provinz Tay Ninh, wurden anhand der Bevölkerungsdichte einzelner Distrikte und mittlerer regionaler Einwohnerzahlen (Ha, 2009) Abwasserfrachten der städtischen Bevölkerung berechnet. Unter Annahme einer homogenen Verteilung der städtischen Bevölkerung innerhalb der Distrikte wurden die berechneten Abwasserfrachten den Teileinzugsgebieten des SWAT-Modells zugeordnet (Huyen-Le *et al.*, 2013). Im Einzugsgebiet liegen 41 Firmen, davon 14 Tapioka-Firmen, die 15 m³ organisch hochbelastetes Abwasser für 1 Tonne Tapioka-Stärke produzieren. Alleine die Tapioka-Firma Thanh Vinh, die als Standort für die Pilotanlage im Tapioka-Projekt ausgewählt wurde, stellt täglich 125 – 150 Tonnen Tapioka-Stärke her (siehe Kapitel 4.1.2) (Fettig und Pick, 2013). Somit produziert die Firma Thanh Vinh täglich 1.800 bis 2.250 m³ Abwasser, die nicht gereinigt werden. Wie schon beschrieben ist das Tapioka-Abwasser die Hauptbelastungsquelle des Flusses. Informationen über die in die Gewässer eingeleiteten Abwassermengen und Abwasserkonzentrationen sind nicht vorhanden. Für einen kleinen Teil der Fabriken im Einzugsgebiet lagen nur Informationen über die Menge des jährlich produzierten Abwassers sowie über mittlere Nährstoffkonzentrationen im Abwasser vor. Für einige Firmen existieren Angaben über die produzierten Produkte. Daher wurden anhand der vorhandenen Daten und ergänzenden Literaturrecherchen vom Projektteam mittlere jährliche Abwasserfrachten für die unterschiedlichen Abwassertypen im Einzugsgebiet ermittelt, um vorhandene Datenlücken zu schließen (Huyen-Le *et al.*, 2013). Da für die Zuflüsse in das CE-QUAL-W2 Modell auf die Messdaten der Gewässergüte zurückgegriffen wurde und die diffusen Einträgen aus SWAT nur einen kleinen Teil der Gesamtwassermenge des Tay Ninh Flusses ausmachen, sollten die Gütedaten aus SWAT keine großen Effekte auf die Simulation haben.

Der erhebliche Zustrom von Wasser aus dem Dau Tieng Reservoir über Bewässerungskanäle in das Tay Ninh Einzugsgebiet wurde bestmöglich berücksichtigt. Dies bereitete bei der Kalibrierung des SWAT-Modells enorme Schwierigkeiten, da das Wasser nicht nur für die Bewässerung sondern auch für andere Zwecke im Einzugsgebiet benutzt wird. Von der Betreiberfirma des Reservoirs liegt, wie im Kapitel 4.3 beschrieben, nur die gesamte Wasserabgabe aus dem Dau Tieng Reservoir in die Kanäle Tan Hung und West vor (siehe Abbildung 4.3 und Tabelle 5.2). Entlang der Kanäle gibt es keine Messungen über die Mengen des im Tay Ninh Einzugsgebiet verbrauchten Bewässerungswassers. Daher musste im Tapioka-Projekt die Abgabe von Bewässerungswasser aus den Kanälen in das Tay Ninh Einzugsgebiet in Abhängigkeit der im Einzugsgebiet angebauten

Feldfrüchte, deren Wasserbedarf und den klimatischen Gegebenheiten abgeschätzt werden. Die Wassermenge, die zur Niedrigwasseraufhöhung des Tay Ninh Flusses benötigt wird, und die zeitliche Verteilung dieses Bewässerungswassers über das Jahr wurden im Rahmen der Wasserhaushaltskalibrierung letztlich angepasst. Diese Arbeit wurde im Tapioka-Projekt vom Projektteam durchgeführt. Im Rahmen der Kalibrierung des SWAT-Modells wurden basierend auf dem geschätzten spezifischen Bewässerungsbedarf 26 % des gesamten Wassers (484,5 mm/a), welches jährlich aus dem Dau Tieng Reservoir an die Kanäle Tan Hung und West abgegeben wird, in das Tay Ninh Einzugsgebiet als Bewässerungswasser abgeführt (Huyen-Le *et al.*, 2013).

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der mittleren monatlichen Abgaben aus dem Dau Tieng Reservoir in die Bewässerungskanäle Tay Hung und West mit den berechneten mittleren monatlichen Bewässerungsgaben in das Tay Ninh Einzugsgebiet (2005 - 2010).

Monat	Gesamte Wasserabgabe aus dem Dau Tieng Reservoir in die Kanäle Tan Hung und West [Mio. m³/Monat]	Mittleres benötigtes Bewässerungswasser im Tay Ninh Einzugsgebiet [Mio. m³/Monat]	Mittleres benötigtes Bewässerungswasser im Tay Ninh Einzugsgebiet [mm/Monat]
1	85,8	21,8	69,3
2	84,1	21,3	67,5
3	89,9	22,9	72,7
4	53,0	13,9	44,1
5	55,0	14,5	46,0
6	54,4	14,2	45,0
7	54,2	14,3	45,4
8	21,7	5,9	18,7
9	16,8	4,8	15,1
10	14,4	4,3	13,7
11	13,0	3,9	12,5
12	42,1	10,9	34,5
Summe	584,2	152,6	484,5

Die Simulation des Tay Ninh Flusses durch die Autorin erfolgte vom 01.01.2009 bis zum 31.10.2010. Kalibriert wurde über den Zeitraum vom 15.9.2009 bis zum 31.10.2010, für den Messwerte vorliegen. Die Zeit von Anfang 2009 bis zum 15.09.2009 galt als eine Anlaufzeit für das Modell. Für die Hydraulik- und Gewässergütemodellierung ist eine Anlaufzeit von 6 Monaten gut ausreichend. Da die Wasserstände der Station Cau Noi als untere Randbedingung ab 01.01.2009 benötigt und diese erst ab dem 15.09.2009 im Zuge des Projekts gemessen wurden, wurde auf vorhandene hydrologische Daten der Provinzverwaltung zugegriffen, um Datenlücken zu füllen. An der Station Cau Moi (ca. 3 km oberhalb von Cau Noi) wurde der Wasserstand seit 2007 von der Provinzverwaltung täglich um 7 Uhr gemessen. Anhand der Messdaten, die im Tapioka-Projekt von 15.09.2009 bis 31.10.2010 erhoben wurden, wurden Korrelationen der Wasserstände der Station Cau Moi zwischen 7 Uhr und 1 Uhr, zwischen 7 Uhr und 13 Uhr und zwischen 7 Uhr und 19 Uhr erstellt (Abbildung 5.3). Da die Station Cau Moi in der Trockenzeit leicht unter Tideeinfluss steht, wurden für die Regenzeit von Juni bis Oktober separate Korrelationen erstellt, um den Fehler zu reduzieren. Für die Trockenzeit konnten

wegen des Tideeinflusses keine Korrelationen erstellen werden. Die aus der Gesamtheit der Daten erzeugten Korrelationen wurden deshalb für die Trockenzeit benutzt. Insgesamt wurden für die Regenzeit sehr gute Korrelationen erzielt ($r^2 > 0,9$). Auf diese Weise wurden die fehlenden Wasserstände der Station Cau Moi von 01.01.2007 bis 15.09.1009 rekonstruiert.

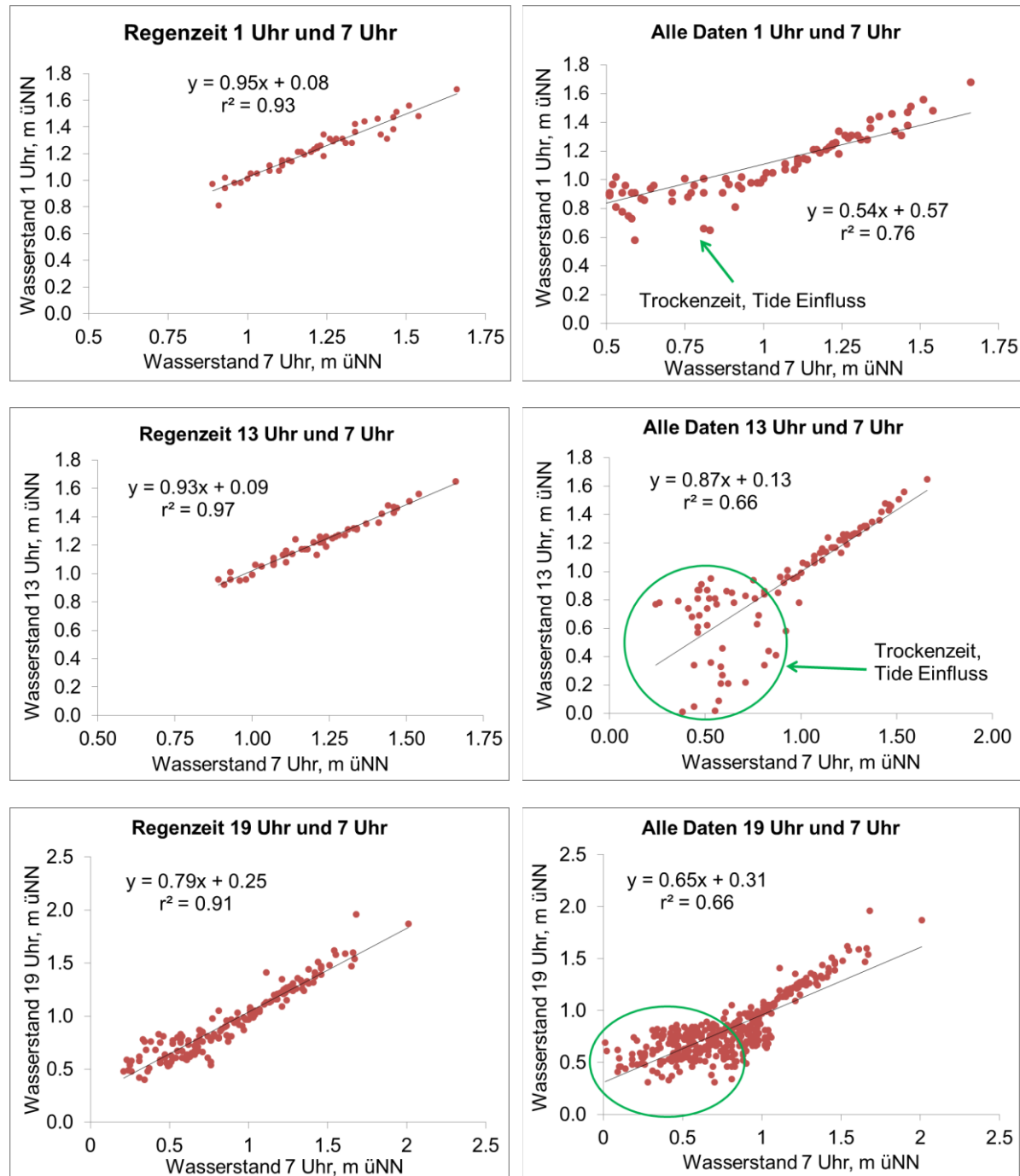


Abbildung 5.3: Korrelation der Wasserstände der Station Cau Moi für die Regenzeit (links) und alle Zeiten (rechts).

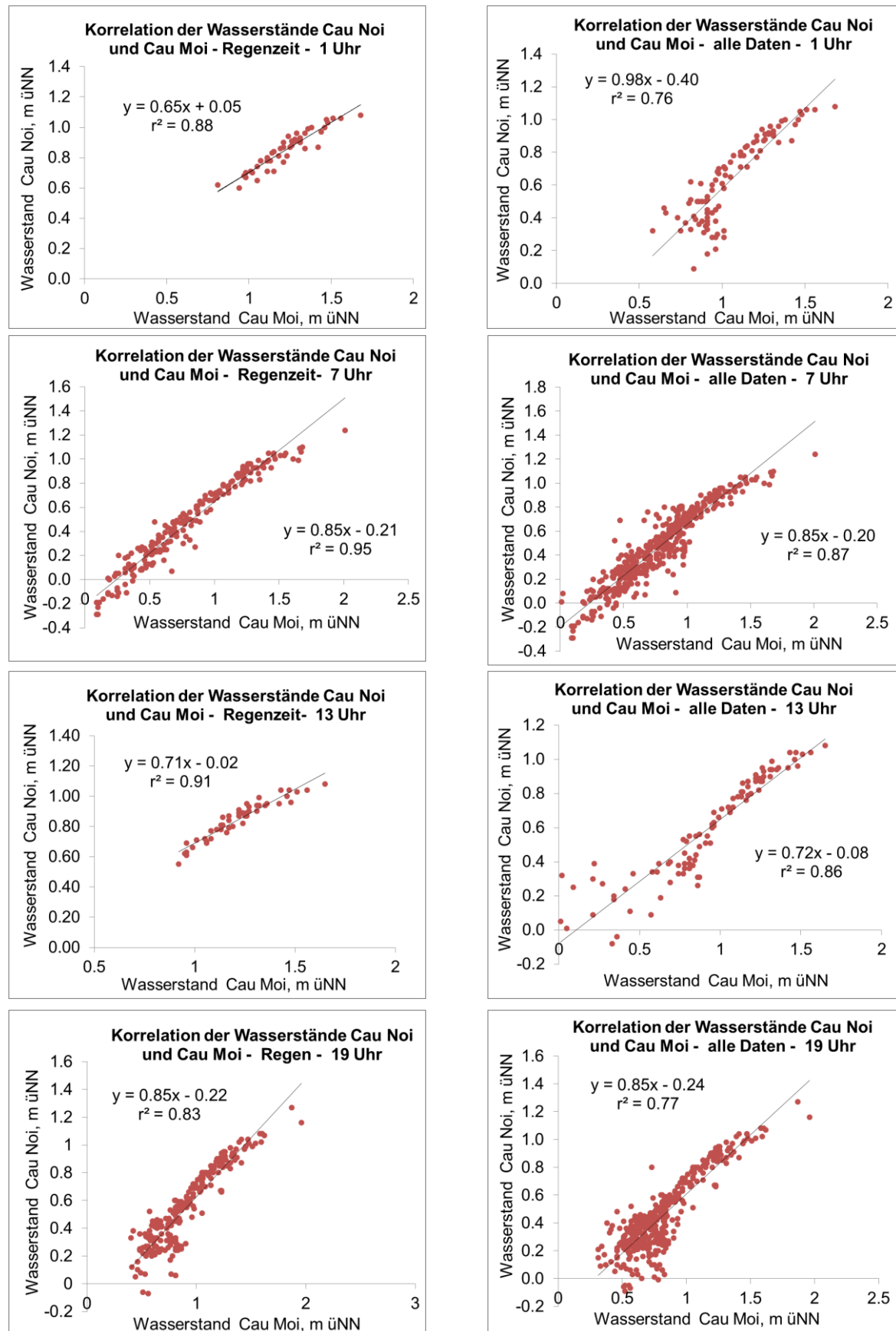


Abbildung 5.4: Korrelation der Wasserstände der Station Cau Moi und Cau Noi für die Regenzeit (links) und alle Zeiten (rechts).

Auch von den Wasserstanddaten der Station Cau Noi und Cau Moi des Messzeitraums vom 15.09.2009 bis zum 31.10.2010 wurden Korrelationen der Wasserstände der beiden Stationen erzeugt, jeweils für alle Daten sowie für die Regenzeit von Juni bis Oktober (Abbildung 5.4). Insgesamt ergaben sich gute bis sehr gute Korrelationskoeffizienten. Mit Hilfe der Korrelationen der Stationen Cau Moi und Cau Noi und der erzeugten Wasserständen der Station Cau Moi wurden die Wasserstände der Station Cau Noi erstellt. So existiert eine Datenreihe der Wasserstände für die Station Cau Noi ab 2007 mit 4 Messwerten pro Tag, jeweils um 1 Uhr, 7 Uhr, 13 Uhr und 19 Uhr.

Die erforderlichen meteorologischen Eingangsdaten wie der Niederschlag, die Luft- und Taupunkttemperatur, die Windrichtung und Windgeschwindigkeit sowie die Wolkenbedeckung waren von der meteorologischen Station Tay Ninh verfügbar.

5.3 Statistische Bewertung

In der Modellierung beschreibt die Kalibrierung die Evaluierung der Modelleffizienz durch vergleichende Gegenüberstellung gemessener und simulierter Daten. Die Kalibrierung ermöglicht dem Anwender, Aussagen über die Fähigkeit des Modells zu treffen, die Realität wirklichkeitsnah abzubilden und Verbesserungen durch Anpassungen von Modellparametern vorzunehmen. Zusätzlich wird über statistische Hilfswerte eine objektive Vergleichbarkeit verschiedener Modellstudien hergestellt (Schimmelpfennig, 2013). Falls längere Zeitreihen an Eingangsdaten verfügbar sind, schließt sich an die Kalibrierung eine Validierung des Modells an. In der Validierung wird das Modell testweise unter Beibehaltung der kalibrierten Modellparameter auf einen unterschiedlichen, aber ähnlich langen Zeitraum wie bei der Kalibrierung angesetzt. In dieser Untersuchung musste wegen zu kurzer Datenserien auf eine Validierung verzichtet werden.

Die Gewässergütemodellierung ist eine komplexe Aufgabe, da in ihr nicht nur die Hydraulik steckt, sondern auch die Mathematik, die Biologie und die Chemie. Sie umfasst mehrere verschiedene Variablen, die miteinander in einem aquatischen System verbunden sind. In vielen Studien wird nur die Standardabweichung als statistische Bewertung genommen. In dieser Studie werden zwei statistische Auswertungen mittels des Bestimmtheitsmaßes r^2 und des Nash-Sutcliffe-Koeffizienten e durchgeführt.

Bestimmtheitsmaß

Das Bestimmtheitsmaß r^2 ist definiert als das Quadrat des Korrelationskoeffizienten r nach Pearson. Das Bestimmtheitsmaß wird über die nachfolgende Formel aus gemessenen Daten g und simulierten Werten s berechnet:

$$r^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s}) \cdot (g_i - \bar{g})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (g_i - \bar{g})^2}} \right]^2 \quad 5.10$$

Mittels des Bestimmtheitsmaßes kann der Grad der Kollinearität zwischen gemessenen und simulierten Werten bestimmt werden (Bäse, 2005). Das Bestimmtheitsmaß liegt zwischen 0 und 1,0, wobei 1,0 für eine perfekte lineare Regressionsgerade und 0 für keine lineare Regressionsgerade steht. Allerdings hat r^2 für die Beurteilung des Modellverhaltens nur eine begrenzte Aussagekraft, da hier lediglich die lineare Beziehung zwischen den Variablen evaluiert wird (Bäse, 2005). Mathematisch wird diese lineare Beziehung durch die Gleichung:

$$s = a \cdot g + b \quad 5.11$$

ausgedrückt. Hier entspricht a dem Gradienten der Regressionsgeraden zwischen dem simulierten und gemessenen Abfluss und b dem Achsenabschnitt der Regressionsgerade. Ohne Berücksichtigung des Gradienten a kann r^2 für jeden beliebigen Achsenabschnitt den Wert 1 erreichen (Bäse, 2005). Somit ist r^2 unsensitiv gegenüber zusätzlichen und proportionalen Unterschieden zwischen den Modellsimulationen und den Messungen, d.h. bei einer systematischen Über- bzw. Unterschätzung erreicht r^2 auch den Wert 1, obwohl die Simulation unzureichend ist (Bäse, 2005).

Effizienzkoeffizient e nach Nash und Sutcliffe

Der Effizienzkoeffizient e nach Nash und Sutcliffe ist ein gebräuchlicherer Effizienzkoeffizient in der Modellevaluierung und wird wie folgt berechnet:

$$e = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (g_i - s_i)^2}{\sum_{i=1}^n (g_i - \bar{g})^2} \quad 5.12$$

Der Wertebereich des Effizienzkoeffizienten liegt zwischen minus unendlich und 1,0. Je näher der Wert bei 1,0 ist, desto besser ist die Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Daten. Der Effizienzkoeffizient ist ein Verhältnismaß zwischen dem mittleren, quadratischen Fehler (MSE = mean square error) und der Varianz der gemessenen Daten, welches von 1 abgezogen wird (Bäse, 2005). Ist dabei das Quadrat aus der Differenz zwischen den simulierten und gemessenen Werten (Zähler der Gleichung 5.12) so groß wie die Varianz der gemessenen Werte (Nenner der Gleichung 5.12), ist e gleich Null. In diesem Fall wird mit den simulierten Daten oder dem Mittelwert der gemessenen Daten eine gleichwertige Vorhersage getroffen. Wenn das Quadrat der Differenz jedoch größer ist als die Varianz, ist $e < 0$ und der Mittelwert der gemessenen Daten hat einen größeren Vorhersagewert als die simulierten Daten. Dem Wert 0 ist somit eine hohe Bedeutung bei der Interpretation der Modelleffizienz zuzuschreiben, da er als ein praktischer Referenzpunkt für den Vergleich des Modells mit der Vorhersagefähigkeit des gemessenen Mittels angesehen werden kann (Bäse, 2005).

Die Nash und Sutcliffe-Effizienz kann die Modelle besser als das Bestimmtheitsmaß evaluieren, da e Abweichungen der gemessenen und simulierten Werte bewertet. Nach Krause *et al.* (2005) ist der größte Nachteil des e -Wertes die quadrierten Differenzen der gemessenen und simulierten Werte. Somit werden Extremwerte in der Zeitreihe stark überschätzt und kleine Werte vernachlässigt (Legates und McCabe, 1999; Krause *et al.*, 2005).

5.4 Modellergebnisse

5.4.1 Wasserstand und Abfluss

Die Ergebnisse der instationären Kalibrierung der Wasserspiegellagen und der Abflüsse sind in der Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 dargestellt. An den Pegeln Cau Sat, Cau Moi und Cau Noi ist ein vergleichsweise starker Einfluss durch die Tide zu erkennen, während die Pegel Cau Gio und Cau Suoi Nuc unbeeinflusst sind. Im Jahr 2009 endete die Regenzeit im November. Infolge des fallenden Wasserstandes begann sich ein deutlich erkennbarer Tideeinfluss von Mitte November bis Anfang

Dezember durchzusetzen, wie in der Abbildung 5.6 zu sehen ist. Im Jahr 2010 war die Trockenzeit sehr ausgeprägt, die Niederschläge in der Regenzeit waren zeitlich gleichmäßiger verteilt. Die Regenzeit setzte erst im Juni ein, wies höhere Niederschläge im August und September auf und endete Anfang November. Es ist in der Abbildung 5.5 ersichtlich, dass das Jahr 2010 ein vergleichsweise trockenes Jahr war. Im Jahr 2009 gab es an den Pegeln Cau Gio und Cau Noi von August bis Oktober mehrere Hochwasserereignisse. Im Jahr 2010 trat dagegen das Hochwasser erst Mitte Oktober ein und es gab nur ein einziges Hochwasserereignis.

Der Tideeinfluss im Jahr 2010 ist noch bis in den September hinein zu erkennen (Abbildung 5.5). Während der Trockenzeit wird der Abfluss im Tay Ninh Fluss primär durch den Basisabfluss gespeist. Plötzliche Schwankungen des Abflusses im Tagesgang treten selten auf, so dass die stündlichen Schwankungen des Wasserstands durch die untere tidegesteuerte Randbedingung bestimmt werden. Während der Regenzeit hingegen tritt der Tideeinfluss in den Hintergrund. Der Wasserstand wird von der oberen Randbedingung dominiert (Huyen-Le *et al.*, 2013).

Für alle drei Pegel Cau Gio, Cau Sat und Cau Moi konnten durchgehend sehr gute Kalibrierungsergebnisse in Bezug auf den Wasserstand und den Abfluss erreicht werden mit einem Bestimmtheitsmaß r^2 größer als 0,8 und einer Modelleffizienz größer als 0,78. In der Tabelle 5.3 sind die ausgewählten Modellparameter zur hydraulischen Berechnung des Tay Ninh Flusses aufgelistet.

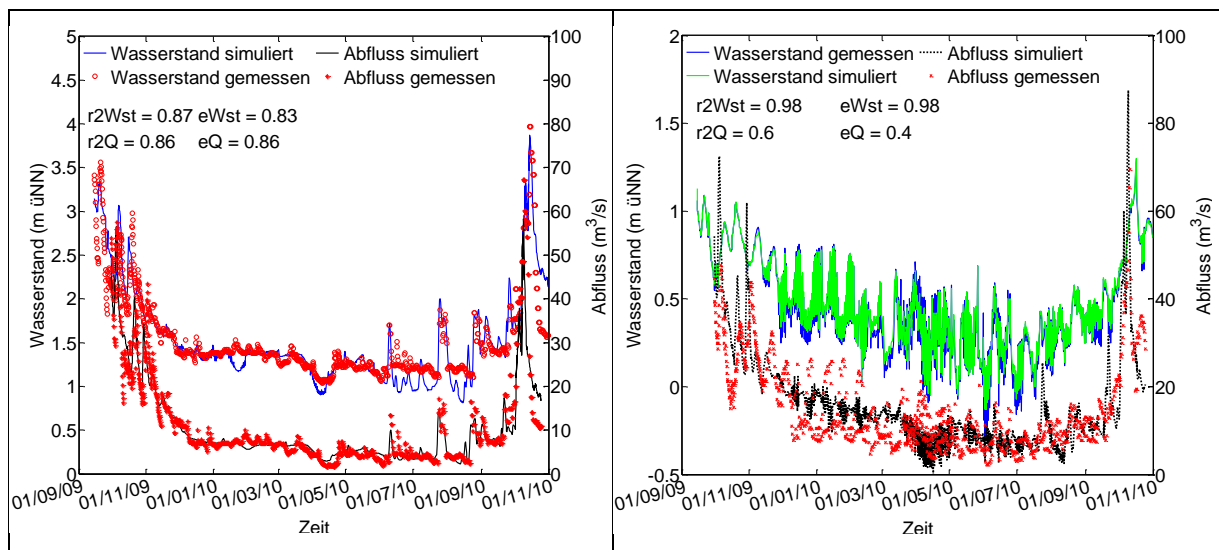


Abbildung 5.5: Wasserstand und Abfluss Cau Gio (links) und Cau Noi (rechts).

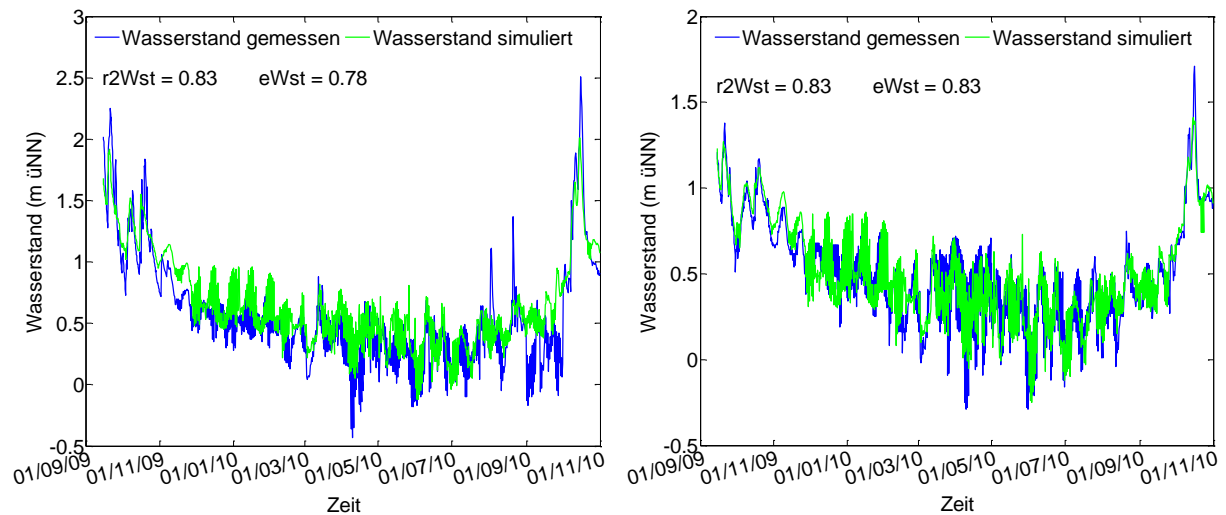


Abbildung 5.6: Wasserstand Cau Sat (links) und Cau Moi (rechts).

Tabelle 5.3: Modellparameter zur hydraulischen Berechnung.

Beschreibung	Einheit	Modellparameter
Longitudinale Eddy-Viskosität	m ² /s	1
Longitudinale Eddy-Diffusivität	m ² /s	1
Lösung der Sohlenschubspannung		Manning
Bodenrauheit	s/m ^{1/3}	0,02 bis 0,027

Eine Schwierigkeit bei der Kalibrierung des CE-QUAL-Modells stellt die unterschiedliche zeitliche Diskretisierung der Modelle dar. Das SWAT-Modell liefert tägliche Abflussganglinien. Das CE-QUAL-Modell muss hingegen mindestens in einem stündlichen Zeitschritt rechnen, um den Tideeinfluss am Pegel Cau Noi abzubilden. Es ist anzumerken, dass das SWAT-Modell seit der Version 2009 (Neitsch *et al.*, 2009) mit einem stündlichen Zeitschritt rechnen kann. Allerdings liegen die erforderlichen meteorologischen Eingangsdaten nur in täglichen Zeitschritten vor. Es wäre also möglich, das Modellsystem bei einer verbesserten Datengrundlage auf Stundenbasis umzustellen (Huyen-Le *et al.*, 2013).

Wie im Kapitel 4.3 beschrieben, konnte für die Station Cau Noi wegen des Tideinflusses keine gute Korrelation der Wasserstand-Abflusses-Beziehung erreicht werden ($r^2 = 0,68$). Der aus der Abflusskurve berechnete Abfluss weicht von dem simulierten Abfluss etwas ab ($r^2 = 0,6$; $e = 0,4$). Der simulierte Wasserstand passt sehr gut zu dem gemessenen Wasserstand.

Im Rahmen des TAPIOKA-Projektes wurde zuerst das HEC-RAS-Modell für den Tay Ninh Fluss zur Simulation der Hydraulik und der Gewässergüte von der Autorin dieser Arbeit angewandt. HEC-RAS ist zur Simulation der Hydraulik robuster als das CE-QUAL-Modell, hat aber bei der Modellierung der Gewässergüte Nachteile gegenüber CE-QUAL-W2. Die Ergebnisse der reinen Abflusssimulation der beiden Modelle passen sehr gut zusammen.

5.4.2 Wassertemperatur

Die Wassertemperatur ist eine wichtige Kenngröße, da sie die Abbauprozesse im Gewässer beeinflusst. Sie wird sowohl in der Hydrauliksimulation als auch in der Gewässergütesimulation benötigt. Im Modell CE-QUAL-W2 ist die Wassertemperatur von der Lufttemperatur, der Sonnenstrahlung, der Windgeschwindigkeit, der Luftfeuchtigkeit, der Beschattung und den hydraulischen Bedingungen wie den Turbulenzen abhängig. Von allen Faktoren sind die Lufttemperatur und die Sonnenstrahlung am wichtigsten. Da die Sonnenstrahlung im Gebiet nicht gemessen wird, wurde anhand der gemessenen Sonnenscheindauer die Sonnenstrahlung nach Nguyen und Pryor (1997) berechnet. Es steht nur die gesamte tägliche Sonnenscheindauer zur Verfügung, so dass nur eine mittlere tägliche Sonnenstrahlung berechnet wurde. Auch die Lufttemperaturdaten sind eher marginal verfügbar. Nur die tägliche minimale und maximale Lufttemperatur sind vorhanden, und dies ohne zeitliche Angaben. Für eine gute Simulation der Wassertemperatur sollte die stündliche Sonnenstrahlung und stündliche Lufttemperatur verfügbar sein, da sie sich auch in den Tropen über den Tag zeitlich verändert. Solche detaillierten Daten waren für das Tay Ninh Einzugsgebiet noch nicht vorhanden. Die hier behelfsweise verwendeten Daten sind mögliche Ursachen für Unsicherheiten in den Simulationsergebnissen.

Darüber hinaus hat die Windgeschwindigkeitsfunktion, welche den Wärmeaustausch an der Wasseroberfläche und die Verdunstung bestimmt, einen großen Einfluss auf die Wassertemperatur. Die Windgeschwindigkeitsfunktion hängt von 3 empirischen Koeffizienten und der Windgeschwindigkeit ab. Die 3 Koeffizienten wurden während der Kalibrierung angepasst. Es wurde angegeben, dass der Wind 5 Meter über dem Boden gemessen wird.

Als Wert für den Windschatten-Faktor, der einen hohen Einfluss auf die Wassertemperatur hat, wurde für den gesamten Fluss der Wert von 1,0 gewählt. Dieser variiert zwischen 0,0 für sehr dichte Vegetation und 1,0 für offenes Gelände (Schimmelpfennig, 2013). Der Windschatten-Faktor kann grundsätzlich zeitlich variabel und für jedes Segment angegeben werden. Außerdem verfügt das CE-QUAL-Modell über ein detailliertes dynamisches Beschattungsmodul. Die zeitlich veränderte Beschattung anhand der Vegetation und der Topographie kann dynamisch berechnet werden. Dieses Modul wird während der Arbeit nicht benutzt, da sich die Vegetation im Tay Ninh Einzugsgebiet zeitlich nicht stark ändert.

Die Ergebnisse der Wassertemperaturkalibrierung sind in der Abbildung 5.7 aufgeführt. Trotz der mangelhaften Daten wurde die Wassertemperatur insgesamt gut nachgebildet ($r^2 > 0,7$ und $e > 0,64$).

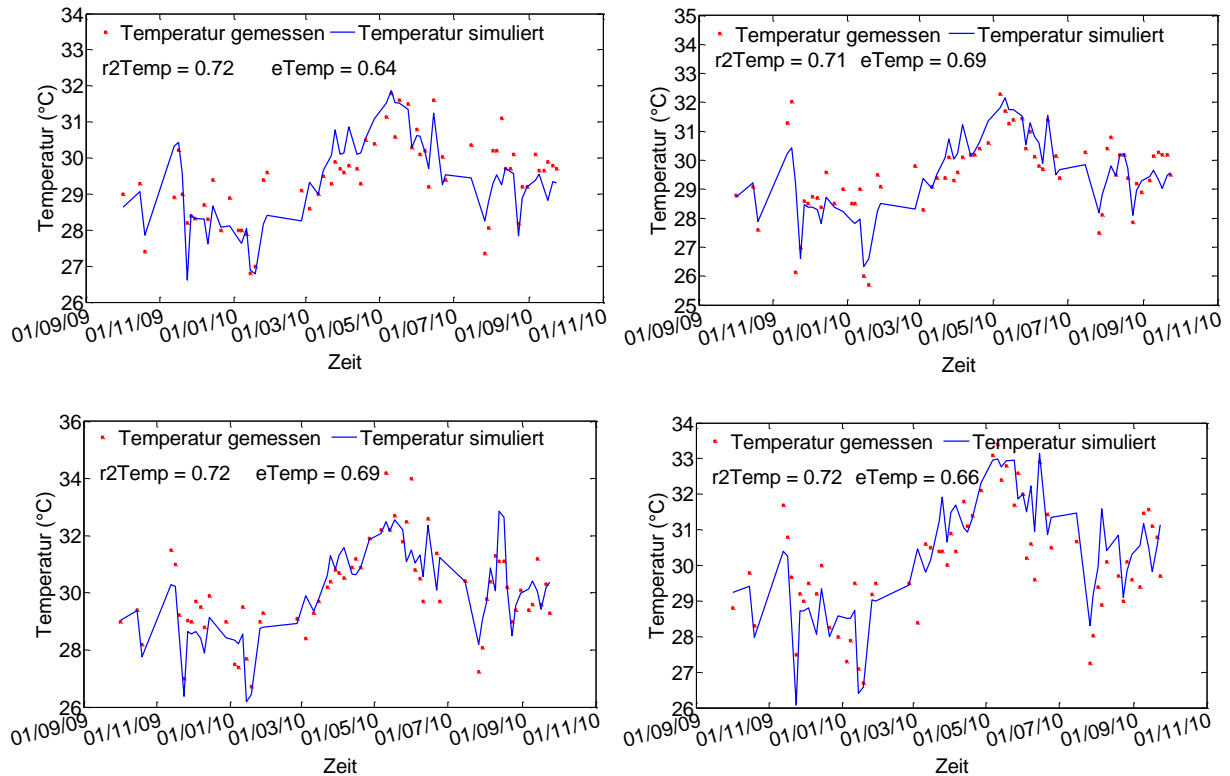


Abbildung 5.7: Wassertemperatur Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).

5.4.3 Biologischer Sauerstoffbedarf

Durch den Abbau organischer Substanzen können Ammonium, Phosphat und anorganischer Kohlenstoff entstehen. Es ist deshalb sehr wichtig, den biologischen Sauerstoffbedarf (BSB) als Indikator für organische Belastungen im Gewässer mit zu simulieren, wenn der Stickstoff simuliert wird. Dies ist für diese Arbeit der Fall. Das CE-QUAL-Modell verlangt bei der Dateneingabe für die BSB-Simulation nur BSB-Messwerte mit Hemmung der Nitrifikation bzw. nur die biologisch abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen (CBSB). Die vorliegenden, im Labor ermittelten Messwerte liefern aber nur den BSB₅ ohne Hemmung der Nitrifikation. Da die Nitrifikation im Tay Ninh Fluss gehemmt ist (siehe Kapitel 4.5), wurde der gemessene BSB₅ als CBSB₅ in das Modell eingegeben. Das CE-QUAL-Modell simuliert den CBSB mit 2 Prozessen: den Abbau und die Sedimentation der partikulären organischen Substanzen. Die Abhängigkeit des organischen Abbaus von der Sauerstoffverfügbarkeit wird mit der Gleichung 5.9 berücksichtigt. Diese besagt, dass der organische Abbau immer stattfindet, wenn der Sauerstoff im Gewässer größer als Null ist. Der Einfluss der Wassertemperatur wird mit dem Theta-Ansatz (Tabelle 3.1 Nr.1) simuliert, d.h. die Abbaurate nimmt mit steigender Wassertemperatur zu. Es existiert kein pH-Einfluss auf den organischen Abbau.

Da der CBSB in das Modell als CBSB₅ (Abbau nach 5 Tagen) eingegeben wurde, wurde mittels eines Konversionsfaktors der CBSB_{ultimate} berechnet. CBSB_{ultimate} ist der Sauerstoffbedarf zum vollständigen Abbau organischer Substanzen über die Zeit. Dies ist zwingend notwendig, damit die organische Belastung im Gewässer nicht unterschätzt wird. Das Modell simuliert der Abbau des CBSB_{ultimate} und kann dem Nutzer den Wert CBSB₅ als Output liefern.

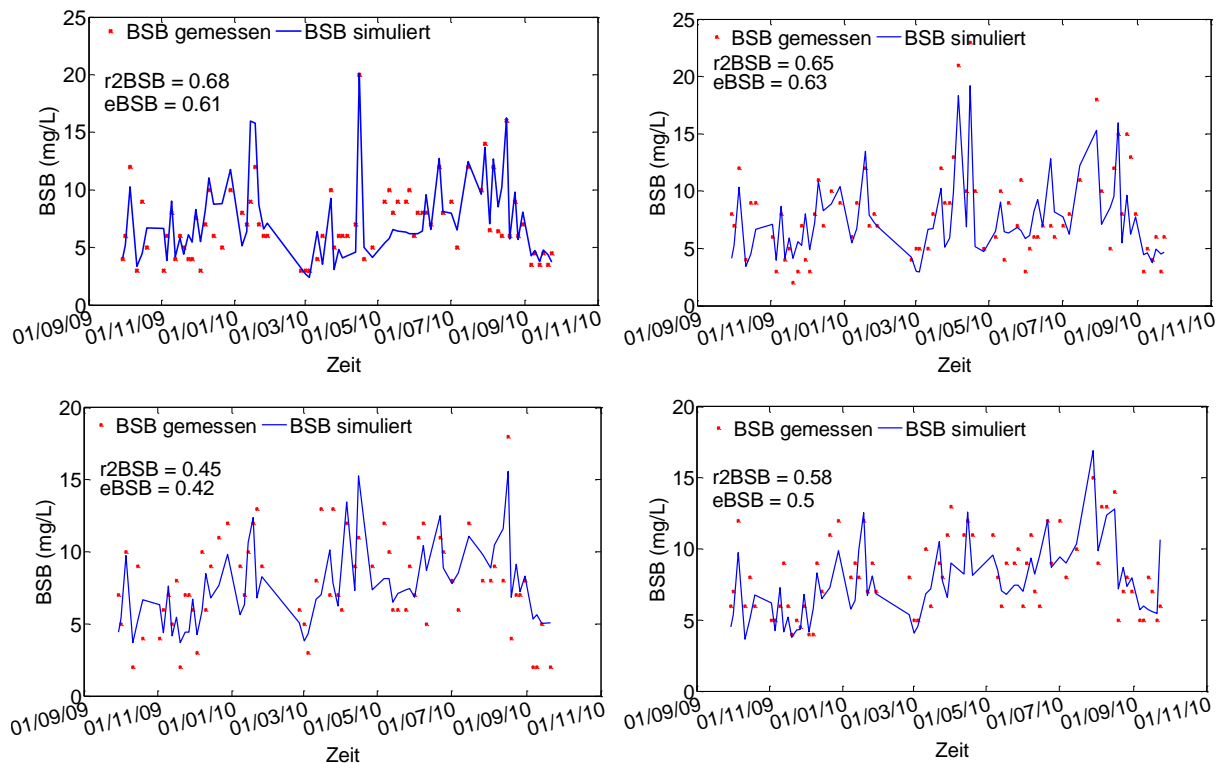


Abbildung 5.8: BSB an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).

Insgesamt wurden zufriedenstellende bis befriedigende Ergebnisse (r^2 zwischen 0,45 und 0,68; e zwischen 0,42 und 0,63) der BSB-Simulation erreicht (Abbildung 5.8). Da sowohl die Zeit der Abgabe als auch die Konzentration bzw. Menge des Abwassers nicht bekannt ist, ist es praktisch nicht möglich, mittels Simulation die gemessenen Einzeldaten mit einer besseren Übereinstimmung nachzubilden. Darauf wird näher in Abschnitt 5.5 eingegangen.

Tabelle 5.4: Modellparameter zur BSB₅ – Berechnung.

Beschreibung	Einheit	Modellparameter
BSB ₅ Abbaurate bei 20°C	1/d	0,1
Temperaturkoeffizient	-	1,02
Konversionsfaktors BSB ₅ zu BSB _{ultimate}	-	1,85
BSB ₅ Sedimentationsrate	m/d	0,3

5.4.4 Gesamtphosphor und Phosphat

Für ihr Wachstum entnehmen die pflanzlichen Organismen anorganische Stoffe (Phosphor und Stickstoff) aus dem Wasser, entsprechend dem Mengenverhältnis in ihrer Biomasse. Das P:N Verhältnis ist meist 1:7,2 (Chapra, 1997). Es ist deshalb notwendig, bei der Simulation von Stickstoff den Phosphor zu berücksichtigen.

Im CE-QUAL-W2-Modell kann Gesamtphosphor, organischer Phosphor und gelöstes Phosphat simuliert werden. Innerhalb eines Gewässers hängt der Phosphorgehalt von verschiedenen Prozessen wie dem Abbau organischer Substanzen, der Rücklösung aus dem Sediment, der Sedimentation des an anorganischen Feststoffen absorbierten Phosphors und der Phosphoraufnahme von Algen bzw. Pflanzen ab (Huyen Le et al., 2013). Gemessen wurden der Gesamtphosphor und der gesamte anorganische Phosphor. Aus der Differenz ergibt sich der organische Phosphor, dessen Konzentrationen als Eingangsdaten für das CE-QUAL-W2-Modell notwendig sind.

Wie der Gehalt an organischen Substanzen wird der Gehalt an Phosphor von Einleitungen der Firmen, vor allem der Tapiokafirmen, beeinflusst. Die Angaben zu den Abwassereinleitungen waren nicht vollständig. Die Simulation des Phosphors ist deshalb erschwert. Abbildung 5.9 stellt die Ergebnisse der Simulation von Gesamtphosphor und gelöstem Phosphat an den 4 Stationen über den Untersuchungszeitraum dar. Trotz der unsicheren Eingangsdaten der Firmen-Einleitungen bildet CE-QUAL-W2 die Phosphorformen zufriedenstellend nach (r^2 zwischen 0,4 und 0,68; e zwischen 0,4 und 0,67).

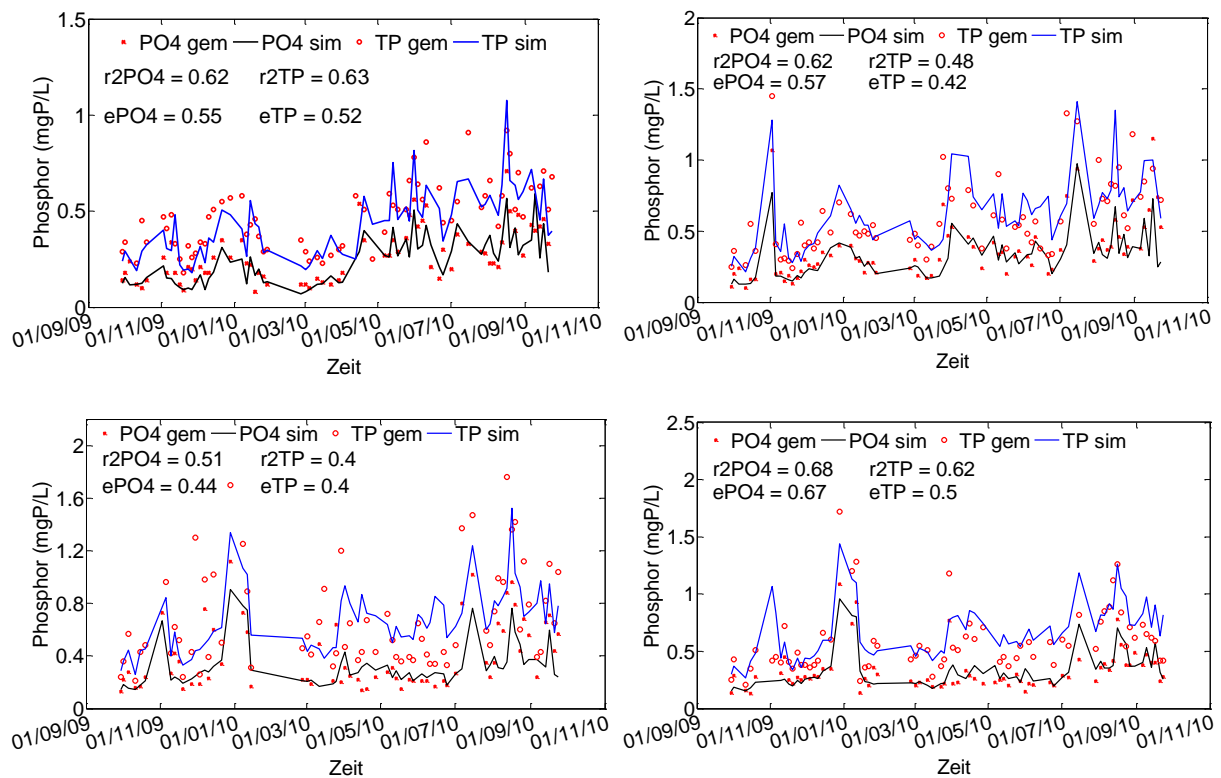


Abbildung 5.9: Gehalt an Gesamtphosphor und Phosphat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).

5.4.5 Gesamtstickstoff, organischer Stickstoff, Ammonium und Nitrat

Die Simulation des Stickstoffs stellt den wichtigsten Teil der Kalibrierung dar. Bei der Simulation des Stickstoffs werden der Gesamtstickstoff, der organische Stickstoff, Ammonium und Nitrat betrachtet. In der Abbildung 5.10 sind der Gesamtstickstoff und der organische Stickstoff für vier Stationen dargestellt. Insgesamt konnte der Verlauf der Einzelmessungen gut nachgebildet werden, wobei die statistischen Kennwerte des organischen Stickstoffs im Vergleich zum gesamten Stickstoff besser liegen. Der r^2 Wert des organischen Stickstoffs liegt bei ca. 0,61, der Effizienzkoeffizient zwischen

0,52 und 0,6. Für den Gesamtstickstoff hat r^2 einen Wert zwischen 0,51 und 0,6 und der Effizienzkoeffizient einen Wert zwischen 0,38 und 0,55.

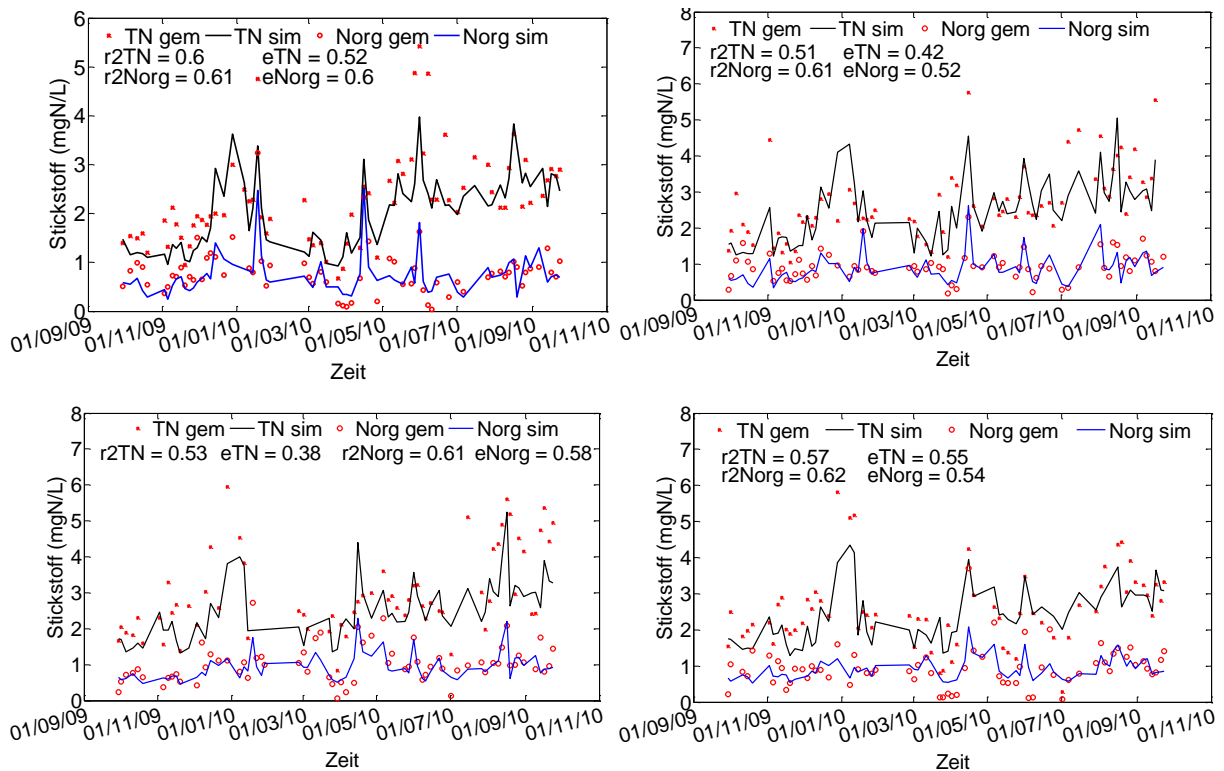


Abbildung 5.10: Gehalt an Gesamtstickstoff und organischem Stickstoff an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).

Die Simulationen des Ammoniums und des Nitrits/Nitrats sind modelltechnisch sehr anspruchsvoll, da diese von vielen Prozessen beeinflusst werden, wie z.B. von der Stickstofffreisetzung durch den Abbau organischer Stickstoffverbindungen, der Assimilation der pflanzlichen Organismen, der Rückgabe aus dem Sediment, der Nitrifikation und der Denitrifikation (siehe Kapitel 5.1). In den meisten international verwendeten Gewässergütemodellen, darunter auch im CE-QUAL-W2-Modell, werden Nitrit und Nitrat zusammengefasst simuliert. Die Abhängigkeit der Nitrifikation vom Sauerstoff wird im CE-QUAL-W2-Modell mit dem Monod-Ansatz simuliert. Der Halbsättigungsfaktor für Sauerstoff liegt bei 0,5 mg/L (Tabelle 5.5). Der pH-Einfluss wird im Modell vernachlässigt.

Da die Nitrifikation im Tay Ninh Fluss gehemmt ist (siehe Kapitel 4.4 und 4.5), musste die Abbaurrate von Ammonium als Kalibrierparameter mit $0,05 \text{ d}^{-1}$ künstlich extrem niedrig angesetzt werden, damit die simulierte Konzentration von Ammonium und Nitrat zu den Messwerten passen. Eine solch niedrige Nitrifikationsrate existiert kaum in der Natur (siehe Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4). In der Tabelle 5.5 sind die angesetzten Modellparameter aufgelistet.

Tabelle 5.5: Modellparameter zur Berechnung von Ammonium und Nitrat.

Beschreibung	Einheit	Modellparameter
Abbaurrate von Ammonium	1/d	0,05
Ammonium-Rückgabe aus dem Sediment	NH ₄ -N/m ² /d	0,001
Minimale Temperatur für den Abbau von Ammonium [NH4T1]	°C	5
maximale Temperatur für den Abbau von Ammonium [NH4T1]	°C	30
Anteil des Abbau bei [NH4T1]	-	0,1
Anteil des Abbau bei [NH4T2]	-	0,99
Abbaurrate von Nitrat (Denitrifikation)	1/d	0,01
Diffusionsrate von Nitrat aus dem Sediment		0,001
Minimale Temperatur für die Denitrifikation [NO3T1]	°C	5
maximale Temperatur für die Denitrifikation [NO3T1]	°C	30
Anteil des Abbau bei [NO3T1]	-	0,1
Anteil des Abbau bei [NO3T2]	-	0,99
Sauerstoff-Halbsättigungskonstante	mg/L	0,5

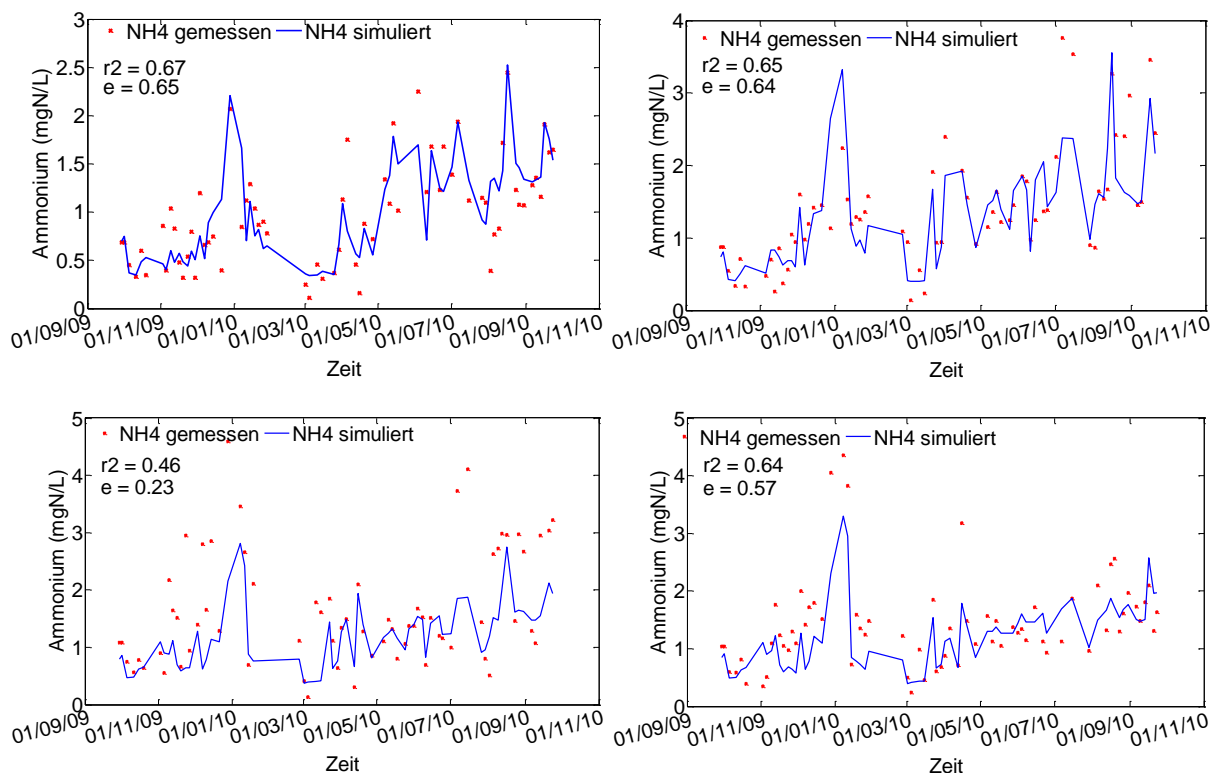


Abbildung 5.11: Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).

In der Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse der Ammonium- und Nitratsimulation dargestellt. Für die Station Cau Gio und Cau Sat konnten bessere Ergebnisse als für die anderen Stationen erzielt werden (r^2 zwischen 0,57 und 0,67; e zwischen 0,52 und 0,65). Der Grund dafür ist die Lage der beiden Stationen. Sie liegen oberhalb des Hauptsiedlungsgebiets der Provinz. Somit hat

das Haushaltabwasser noch keinen großen Einfluss auf die Wasserqualität der beiden Stationen. Die Station Cau Moi befindet sich mitten im Hauptdistrikt mit ca. 74.000 Menschen, der über keine kommunale Kläranlage verfügt. Die Station Cau Noi liegt ca. 3 km unterhalb der Station Cau Moi. Die beiden Stationen sind schwer zu kalibrieren, da die zeitliche Angaben sowie die Konzentrationen im Haushaltabwasser nicht bekannt waren. Als Folge wurden an den beiden Stationen im Vergleich zu oberstrom schlechtere Simulationsergebnisse erzielt.

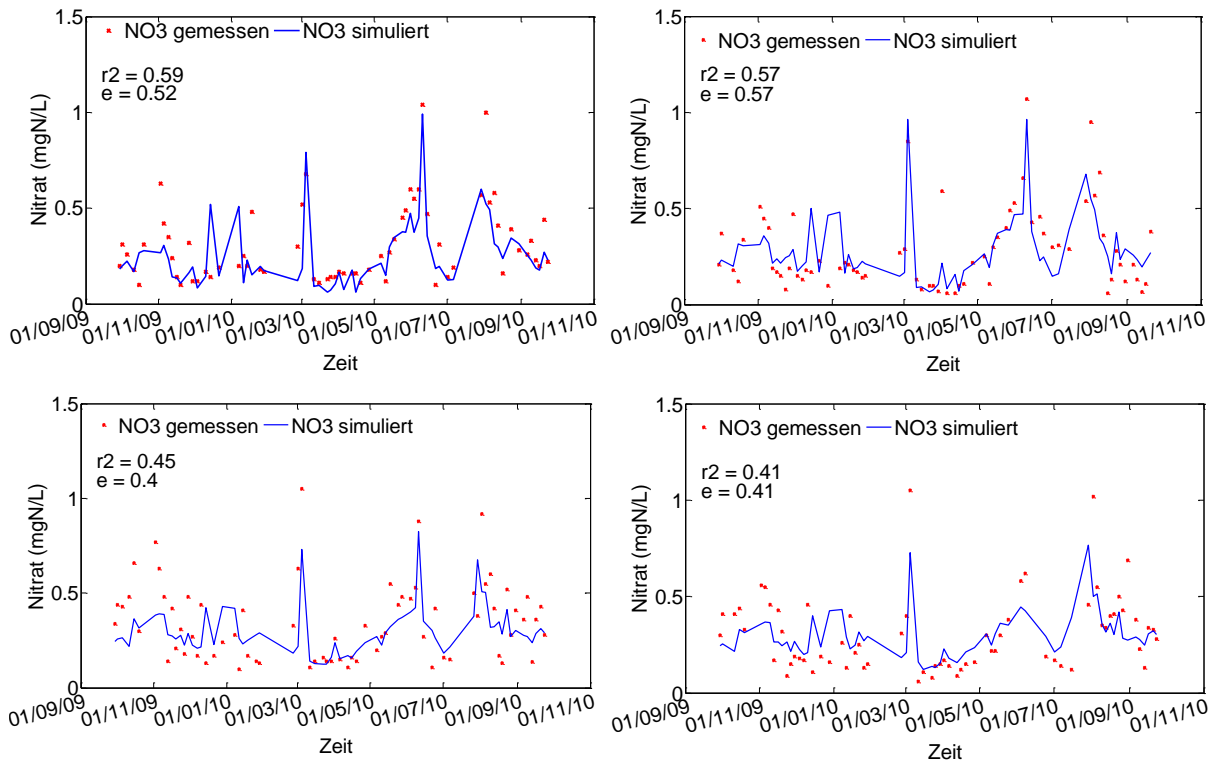


Abbildung 5.12: Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts).

5.5 Zusammenfassende Bewertung der Anwendung des Modelles CE-QUAL-W2 in der gegenwärtigen Version

Im Vergleich zu der Kalibrierung der Einzugsgebietshydrologie (SWAT) und der Gewässerhydraulik (erster Teil der CE-QUAL-W2-Anwendung) ist es insgesamt schwerer, eine gute Kalibrierung der Wasserqualität zu erreichen. Grund sind die interagierenden komplexen Prozesse der Gewässerbiologie und -chemie im Verbund mit Hydrologie und Hydraulik. Darüber hinaus sind exakte Angaben über die industriellen und kommunalen Abwassereinleitungen in den Tay Ninh Fluss nicht vorhanden. Auch die Qualität der Messwerte sollte berücksichtigt werden. Das Monitoring und die Analyse in der ersten Messkampagne wurden von dem vietnamesischen Partnerinstitut „Institute for Environment and Resources“ durchgeführt, verbunden mit mehrstündigem Transport von Proben zum Labor, und eventuellen gelegentlichen Qualitätsmängeln bei der Durchführung der Laboranalysen.

Bezüglich der Nitrifikation wurde eine extrem niedrige Ammoniumoxiderationsrate für den Tay Ninh Fluss angesetzt ($0,05 \text{ d}^{-1}$), damit die simulierten Konzentrationen von Ammonium und Nitrat zu den Messwerten passen. Die tatsächliche Nitrifikationsrate in der Natur liegt zwischen $0,6$ und $2,1 \text{ d}^{-1}$

(siehe Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4). Die Nitrifikation ist von verschiedenen Faktoren wie dem pH-Wert, der Wassertemperatur, dem gelösten Sauerstoff, dem Substrat, der Art und Konzentration der Nitrifikanten sowie hemmenden Einflüssen durch Licht und Salzgehalt abhängig. Das CE-QUAL-W2-Modell simuliert die Nitrifikation unabhängig von dem pH-Wert, der Substratverfügbarkeit und den Bakterien. Außerdem werden Nitrit und Nitrat nicht getrennt berechnet. Es besteht somit die Notwendigkeit, die Nitrifikation im Fluss besser zu quantifizieren, die tatsächliche Nitrifikationsrate des Flusses zu definieren und das CE-QUAL-W2-Modell hinsichtlich der Neubildung der Nitrifikation naturnah zu verbessern. Die Bearbeitung dieser zentralen Aufgaben wird in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

6 Experimentelle Untersuchung der Nitrifikationsrate und Entwicklung eines Prozessmodells zur Simulation der Nitrifikation

6.1 Versuchsaufbau der experimentelle Untersuchung

Die Einflussfaktoren auf die Nitrifikation wurden in mehreren Publikationen behandelt (Knowles *et al.*, 1965; Yanmin, 2011; Kampschreur *et al.*, 2007; Siegrist und Gujer, 1987; Park *et al.*, 2007). Hierbei wurde meist der Einfluss von dem pH-Wert, der Sauerstoffkonzentration und der Wassertemperatur auf die Nitrifikation einzeln untersucht, wobei nur 2 überzeugende Ansätze bezüglich des pH-Wertes entwickelt wurden. Es sind die Ansätze nach Henze *et al.* (1995) und Park *et al.* (2007) (siehe Kapitel 3.3).

Wenige Autoren beschäftigten sich mit den Simulationsansätzen zur Berechnung der Ammoniumoxidation und Nitritoxidation in Abhängigkeit von dem pH-Wert, dem Sauerstoffgehalt, der Wassertemperatur und den Substraten (Senzia *et al.*, 2002; Wett und Rauch, 2003; Kaelin *et al.*, 2009; Chlot *et al.*, 2011). Die meisten Ansätze sind nicht befriedigend, da der pH-Einfluss bei extremen pH-Werten dem maximalen Faktor entspricht (keine Inhibition) und nicht absinkt.

Obwohl Volcke (2006) und van Hulle *et al.* (2007) den Ansatz von Henze *et al.* (1995) zur Berechnung des pH-Einflusses mit einer glockenförmige Funktion angewandt haben, haben die beiden Konzepte noch einen Schwachpunkt, da dort die Nitrifikation bei jedem pH-Wert stattfindet. Darüber hinaus können mit den vorhandenen Simulationansätzen entweder nur die Bakterienkonzentration oder die Substrate berechnet werden. Es existiert noch kein Ansatz, mit dem die Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Bakterienarten berechnet werden können. Das ATV-Gewässergütemodell ist das einzige Modell, das die AOB und Ammonium in Abhängigkeit voneinander simuliert. Allerdings werden die NOB ebenso wie der Nitritgehalt beim ATV-Modell nicht simuliert. Ammonium wird durch die Ammoniumoxidation komplett ins Nitrat umgewandelt.

Die Literaturrecherche lieferte nur das AQUATOX-Modell, das die pH-Wirkung auf die Nitrifikation simuliert. Der Nachteil dieses Modells ist die sehr steile Form der Einflusskurve unterhalb des optimalen pH-Wertes. Es kommt dann zu einer extrem raschen Abnahme der Nitrifikationsrate. Darüber hinaus werden in den meisten Modellen die Abhängigkeit der Oxidation von den Bakterien sowie die Aufteilung zwischen der Nitritation und Nitratation nicht berücksichtigt.

Wie bereits im Kapitel 3 und Kapitel 5 beschrieben, ist die Verbesserung des Algorithmus zur Simulation der Nitrifikation notwendig, insbesondere die Berücksichtigung der Abhängigkeit dieses Prozesses von dem pH-Wert im Gewässer, den Bakterienarten und der Bakterienkonzentration. Ebenso ist es nötig, die Nitrifikation in zwei getrennte Prozesse aufzuteilen, da sie von zwei unterschiedlichen Bakterienarten durchgeführt wird. Ziel ist es, vollständigere und aussagekräftigere Gleichungen zur Simulation der Konzentrationen von Ammonium, Nitrit und weiter zu Nitrat in Kombination mit der Simulation der 2 getrennten Bakterienarten zu entwickeln.

Für die Kalibrierung der Prozessgleichungen wurde vor Ort ein Versuch zur Untersuchung der Nitrifikation durchgeführt. Im Januar 2013 fand ein Vorversuch zur Nitrifikation statt. Der Vorversuch wurde nach 5 Tagen abgebrochen. Darauf aufbauend wurde im Juli 2013 der Hauptversuch zur Messung der Nitrifikation in Abhängigkeit des pH-Wertes durchgeführt. Der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt und die Wassertemperatur wurden mit dem Kombigerät WTW Multi 350i erfasst. Die Parameter Ammonium, Nitrit und Nitrat wurden photometrisch (Photometer Nova 60)

gemessen. Für den Versuch wurden 15 Liter Flusswasser an der Station Cau Gio entnommen. Der Ammoniumgehalt der ursprünglichen Flusswasserprobe lag bei 1 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$. Mit 420 ml einer Stammlösung (1,0 g/L) an NH_4Cl wurde der Ammoniumgehalt auf 8,1 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ aufgestockt, um eine Änderung der Konzentrationen von Ammonium, Nitrit und Nitrat deutlicher feststellen zu können und um den AOB genügend Substrat zum Wachstum zur Verfügung zu stellen. Eine solche Ammoniumkonzentration für das Tay Ninh Flusswasser ist realistisch und liegt im Bereich der beobachteten Messdaten (siehe Kapitel 4.4).

Da das Flusswasser eine niedrige Pufferkapazität hat (siehe Kapitel 4.4), wurden außerdem 2648 mg NaHCO_3 in die 15 L-Wasserprobe gegeben, um die Pufferkapazität zu erhöhen. Die Säurekapazität $k_{s4,3}$ wurde so von 0,59 auf 2,65 mmol/L erhöht. Die höhere Pufferkapazität sorgte dafür, dass der pH-Wert während des Versuches sich nicht stark änderte, da während des Versuches Wasserstoffionen gebildet werden. Der Sauerstoffgehalt der Wasserprobe wurde vor dem Versuch durch Belüftung auf ca. 7 mg/L erhöht.

Nach Rheinheimer (1991) sind die Nitrifikanten in der photischen Zone, also bei Licht, nicht in der Lage, mit dem Phytoplankton um Ammonium/Ammoniak zu konkurrieren. Deshalb wurden insgesamt 9 Bechergläser, die mit Wasser aus derselben Wasserprobe befüllt wurden, mit Alufolie umhüllt, um zum einen die Hemmung der Nitrifikation durch Licht bzw. Photosynthese zu verhindern und zum anderen die Aufnahme des Ammoniums durch die Algen zu unterbinden (Abbildung 6.1). Jedes Becherglas enthielt ca. 1,5 Liter Flusswasser. Das Wasser der Bechergläser wurde auf unterschiedliche pH-Werte, die zwischen 5,0 und 8,5 schwankten (Tabelle 6.1), eingestellt. Um den Ausgangswert der Nitrifikation genauer identifizieren zu können, wurden im pH-Wert-Bereich zwischen 5 und 6 zwei Proben (mit pH 5,3 und 5,6) angesetzt. Die vorgegebenen pH-Werte der Bechergläser wurden mit NaOH (0,1n) und H_2SO_4 (0,1n) entsprechend der Tabelle 6.1 eingestellt. Während des Versuchs wurden die Wassertemperatur, der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert alle 2 Stunden kontrolliert, auch über Nacht. Der pH-Wert wurde mit NaOH und H_2SO_4 angepasst, d.h. konstant gehalten. Hierbei wurde mehr NaOH als H_2SO_4 verbraucht, da im Laufe des Versuchs durch die Bakterien Säure (HNO_2 und HNO_3) produziert wurde. Die Wasserproben wurden durch Umrühren belüftet, um den Sauerstoffgehalt zu erhöhen, der dadurch während des Versuchs stets über 3 mg/L lag.



Abbildung 6.1: Hauptversuch zur Nitrifikation im Juli 2013.

Tabelle 6.1: Die Bechergläser und darin eingestellte pH-Werte.

Becher- glas 1	Becher- glas 2	Becher- glas 3	Becher- glas 4	Becher- glas 5	Becher- glas 6	Becher- glas 7	Becher- glas 8	Becher- glas 9
pH 5	pH 5,3	pH 5,6	pH 6,0	pH 6,5	pH 7,0	pH 7,5	pH 8,0	pH 8,5

Shammas (1986), Wheaton *et al.* (1994) und Chen *et al.* (2006) geben 2 mg/L als die Grenze der Sauerstoffkonzentration für eine optimale Nitrifikation an. Nach Grunditz und Dalhammar (2001) und Bae *et al.* (2002) wachsen die Nitrifikanten im Temperaturbereich zwischen 30°C und 40°C optimal. Da der gelöste Sauerstoff im Versuch immer über 3 mg/L lag, ab dem die Nitrifikation im Allgemeinen ihr Maximum erreicht, und die Wassertemperatur zwischen 30°C und 32°C lag, sollten die beiden Parameter bzgl. Änderungen der Nitrifikationsrate nicht signifikant bzw. vernachlässigbar sein. So wurde der Einfluss des Sauerstoffs und der Wassertemperatur auf die Nitrifikation vernachlässigt und nur der Einfluss des pH-Wertes und der Bakterienpopulation auf die Nitrifikation näher untersucht.

Die Wasserprobe der Station Cau Gio wurde zur Untersuchung der Anfangskonzentrationen der Bakterien an das „National Institut für Tropische Biologie“, Ho Chi Minh City, geschickt. Die Population der Nitrifikanten wurde mit der Messmethode nach Winogradsky untersucht. Nach den Ergebnissen lag die Anfangskonzentration der AOB in der untersuchten Wasserprobe Cau Gio im Bereich zwischen $2,87 \times 10^5$ Zellen/mL und $9,87 \times 10^6$ Zellen/mL, die der NOB zwischen $4,7 \times 10^3$ Zellen/mL und $5,15 \times 10^5$ Zellen/mL. Es ist deutlich sichtbar, dass die Population der AOB im Fluss höher als die Population der NOB war. Dies könnte auf die Substratverfügbarkeit und die Wachstumsrate zurückzuführen sein. Im Tay Ninh Fluss haben die AOB aufgrund eines hohen Ammoniumgehaltes ausreichend viel Substrat. Da nur wenig Ammonium im Fluss oxidiert wird, könnten die NOB dagegen nicht genug Substrat für ihr Wachstum bekommen (siehe Kapitel 4.4). Außerdem könnte der geringe pH-Wert des Flusses eine Rolle spielen.

Nach den Erfahrungen aus dem ersten Versuch im Januar wurden Ammonium, Nitrit, Nitrat und Gesamtstickstoff in den ersten 4 Tagen täglich nur einmal gemessen, da in der Zeit kaum eine Nitrifikation stattfand. Ab dem fünften Tag wurden sie zweimal am Tag - um 8 Uhr und um 19 Uhr - gemessen. Insgesamt dauerte der Versuch 190 Stunden (ca. 8 Tage). Der CSB-Wert wurde photometrisch gemessen und lag zu Beginn des Versuches bei 11 mg/L. Der BSB wurde aufgrund der fehlenden Möglichkeiten nicht gemessen, sodass keine Aussage über den Gehalt an leicht biologisch abbaubarer organischer Substanz getroffen werden konnte. Theoretisch kann der Abbau von organischer Substanz als Quelle für Ammonium in Frage kommen. Da jedoch der Stickstoff nur ca. 4% bis 10% des Trockengewichts des organischen Substrates einnimmt (Boyd, 2000) und während der ersten 23 Stunden keine sichtbare Erhöhung des Ammoniumgehaltes in den Bechergläsern von 1 bis 7 zu erkennen war (siehe Abbildung 6.3), wurde der Einfluss des BSB auf den Ammoniumgehalt vernachlässigt. Bei dieser Bewertung wurden die Bechergläser 8 und 9 nicht betrachtet, in denen eine Ammoniakdesorption in die Luft stattfand.

6.2 Ergebnisse und Bewertungen des Versuches

Die Anfangskonzentrationen von Ammonium, Nitrit und Nitrat lagen bei 8,1, 0,06 und 0,64 mgN/L. Der Nitritgehalt in den Bechergläsern war am Anfang des Versuches sehr gering. Die NOB konnten ihr Wachstum bzw. ihre Aktivitäten erst entfalten, nachdem genügend Nitrit durch die Ammoniumoxidation gebildet worden war.

Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 zeigen den Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Stickstoffspezies über die Untersuchungszeit von 190 Stunden. Bei Becherglas 8 (pH 8,0) und Becherglas 9 (pH 8,5) ist Ammoniak in die Luft entwichen, da der Gehalt an Ammonium in den ersten 2 Tagen abnahm und der Gehalt an Nitrit dagegen nicht stieg. Ammonium in einer Wasserlösung reagiert als eine schwache Base in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Ammonium (NH_4^+ , ionische Form) und Ammoniak (NH_3 , nicht-ionische gasförmige Form). Dieses Gleichgewicht hängt von dem pH-Wert und der Wassertemperatur ab. Bei einem pH Wert von 8,5 und einer Wassertemperatur von 30°C liegen ca. 20% der gesamten Ammoniumkonzentration in Ammoniakform vor. Dagegen beträgt der Ammoniakgehalt bei gleicher Wassertemperatur und bei einem pH-Wert von 8 nur 7,4% der gesamten Ammoniumkonzentration (siehe Abbildung 2.2).

Bei den beiden Bechergläsern pH 8,0 und pH 8,5 ist eine Änderung des Nitritgehaltes 46 Stunden nach dem Versuchsbeginn erkennbar, d.h. die Ammoniumoxidation begann nach 46 Stunden. Dagegen stieg der Nitratgehalt erst 70 Stunden nach dem Versuchsbeginn, d.h. die Nitritoxidation begann erst nach 70 Stunden (Abbildung 6.3), obwohl die Ammoniumoxidation früher eintrat. Eine Denitrifikation ist in diesem Fall ausgeschlossen, da der Sauerstoffgehalt in den Bechergläsern stets größer als 3 mg/L lag. Der Verlust an Ammonium bei den Bechergläsern pH 8,0 und pH 8,5 ist als Verlustsumme infolge der Nitrifikation und der Ammoniakdesorption zu betrachten. Anhand der Abbildung 6.3 ist insbesondere zu erkennen, dass die Ammoniumoxidation beim pH-Wert von 8,5 noch stattgefunden hat, da der Gehalt an Nitrit über die Zeit zunimmt. Dagegen hat sich die Konzentration an Nitrat nur minimal geändert. Daraus ist zu schließen, dass es ab pH 8,5 zu einer Hemmung der Nitritoxidation kommt.

Außer bei den pH-Werten von 8,0 und 8,5, bei denen Ammoniak in die Luft entwich, betrug der gesamte Stickstoffgehalt über die Zeit stets 8,8 mgN/L (Abbildung 6.3). Betrachtet man jetzt die Ergebnisse für pH 5,0, ist deutlich zu erkennen, dass sich die Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat über den untersuchten Zeitraum von 190 Stunden konstant gehalten haben. Dies zeigt eine starke Hemmung der Ammoniumoxidation bei pH 5,0. Ob bei pH 5,0 auch die Nitritoxidation gehemmt wird, konnte anhand des Versuches nicht festgestellt werden, da nicht genug Substrat Nitrit für die NOB verfügbar war. Eine Hemmung der NOB durch eine unzureichende Substratverfügbarkeit war möglich.

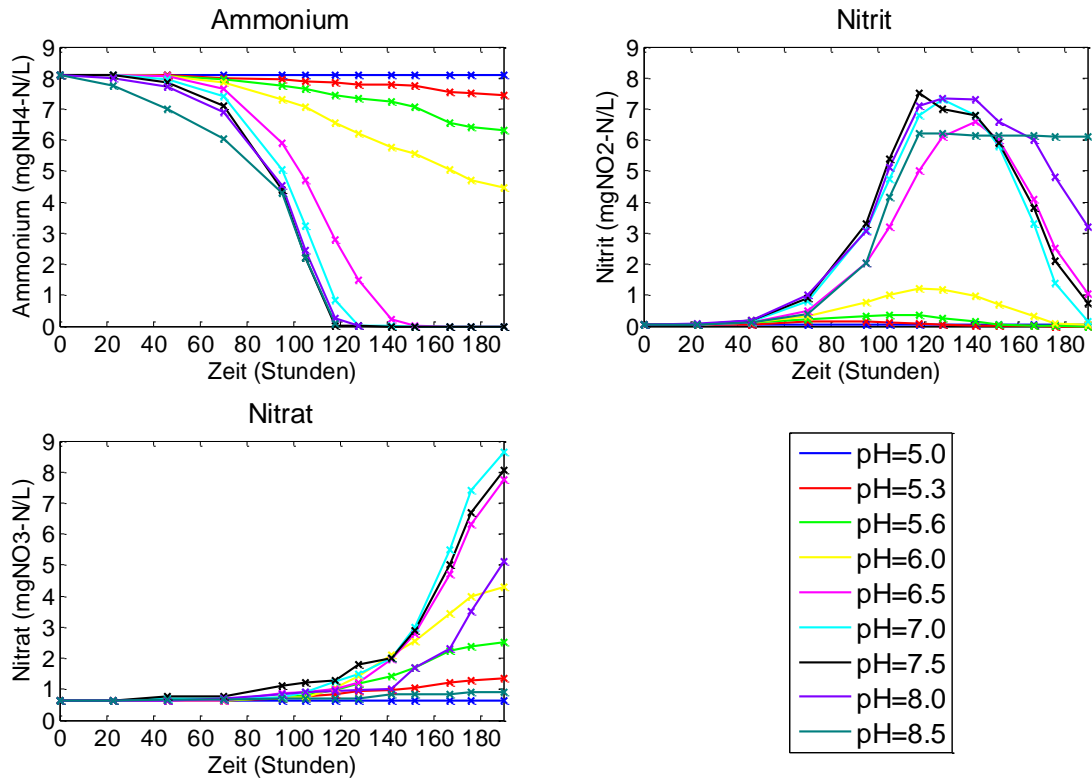


Abbildung 6.2: Hauptversuch im Juli 2013: Verlauf der Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen in den unterschiedlichen Bechergläsern über die Zeit.

In den zugedeckten Bechergläsern mit einem pH-Wert von 5,3 bis 7,5 ist eine Umwandlung von $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in $\text{NO}_2^-\text{-N}$ und schließlich in $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in den ersten 23 Stunden nach dem Versuch nicht aufgetreten (Abbildung 6.3). Die Änderung der Ammonium-Konzentrationen bei den pH-Werten von 5,6 bis 7,5 war am dritten Tag (46 Stunden nach dem Versuchsbeginn) im geringen Ausmaß erkennbar. Beim pH-Wert von 5,3 hat die Ammoniumoxidation erst am vierten Tag (70 Stunden) begonnen und blieb auf sehr geringem Niveau. Die Ammoniumoxidation erreichte ihr Maximum beim pH-Wert von 7,5. Zum Zeitpunkt nach 118 Stunden war das Ammonium im Becherglas pH 7,5 komplett abgebaut. Dagegen betrug der Ammoniumgehalt des Becherglases pH 7,0 noch 0,84 mgNH₄-N/L. Die Nitritoxidation startete anfangs langsamer als die Ammoniumoxidation. Eine leichte Erhöhung des Nitratgehalts bei den pH-Werten 5,3 bis 6,5 war erst nach 95 Stunden zu beobachten, obwohl der Nitritgehalt schon 46 Stunden nach dem Versuchsbeginn stieg. Wird z.B. der Zeitpunkt nach 118 Stunden bei den pH-Werten von 6,5 und 7 betrachtet, kann eine langsame Nitritoxidation festgestellt werden. Zu diesem Zeitpunkt war der Nitritgehalt bei pH 6,5 von 0,06 mgN/L auf 5 mgN/L und bei pH 7 auf 6,8 mgN/L angestiegen. Dagegen hatte die jeweilige Nitratkonzentration nur von 0,64 auf 1,0 bzw. 1,38 mgN/L zugenommen.

Cébron *et al.* (2003) untersuchten die Nitrifikation und nitrifizierende Bakterien des französischen Seine-Flusses und stellten eine Konzentration von Ammoniumoxidanten zwischen $9,7 \times 10^5$ Zellen/mL und $7,3 \times 10^7$ Zellen/mL fest. Bezüglich der Nitritoxidanten wurde eine Konzentration von $9,8 \times 10^4$ Zellen/mL bis $3,6 \times 10^7$ Zellen/mL gemessen. Für die Elbe haben Stehr *et al.* (1995) von 10^3 Zellen/mL Ammoniumoxidanten berichtet. Es ist bekannt, dass die Nitrifikanten eher das sauerstoffhaltige Sediment als den Wasserkörper bevorzugen (Laanbroek und Bollmann, 2011). Altmann *et al.* (2003) untersuchten das Sediment in einem kleinen Fluss in Deutschland und zählten $1,5 \times 10^7$ Zellen/mL für AOB und $8,6 \times 10^7$ Zellen/mL für NOB. Die Anfangskonzentration der AOB in der untersuchten

Wasserprobe Cau Gio lag im Bereich zwischen $2,87 \times 10^5$ Zellen/mL und $9,87 \times 10^6$ Zellen/mL, die der NOB zwischen $4,7 \times 10^3$ Zellen/mL und $5,15 \times 10^5$ Zellen/mL. Es ist deutlich zu sehen, dass die Population der AOB im Tay Ninh Fluss höher war als die Population der NOB. Eine langsamere Oxidation durch die NOB im Vergleich zu den AOB in allen Bechergläsern am Anfang des Versuches könnte auf die geringere Anfangskonzentration der NOB und die Substratverfügbarkeit zurückzuführen sein. Erst im Verlauf des Versuches wurde Nitrit durch die Ammoniumoxidation gebildet und war somit keinen Hemmungsfaktor mehr für das Wachstum der NOB.

Bei den pH-Werten von 7 und 7,5 stieg der Nitratgehalt gleichzeitig mit dem Zuwachs von Nitrit ab der Stunde 46. Die Nitritoxidation erreichte ihr Maximum beim pH-Wert von 7,0. Am Ende des Versuches blieb nur noch 0,15 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$ im Becherglas mit pH 7,0 zurück, dagegen 0,75 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$ im Becherglas mit pH 7,5 (Abbildung 6.3). Die beobachteten Anfangszeiten für die Ammonium- und die Nitritoxidation in Abhängigkeit der verschiedenen pH-Werte sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Allgemein ist zu beachten, dass die Messungen nur alle 24 Stunden bzw. im weiteren Versuchsverlauf alle 12 Stunden stattfanden und deshalb keine genaueren Zeitpunkte festgelegt werden können.

Tabelle 6.2: Anfangszeiten für die Ammonium- und Nitritoxidation für verschiedene pH-Werte.

pH-Wert	Anfangszeiten für Ammoniumoxidation (Stunden)	Anfangszeiten für Nitritoxidation (Stunden)
5	nicht stattgefunden	keine Aussage
5,3	70	95
5,6	46	95
6	46	95
6,5	46	95
7	46	46
7,5	46	46
8	46	70
8,5	46	70

Interessant ist, dass die niedrigen pH-Werte von 5,3 bis 6,0 die Oxidation des Ammoniums stark beeinflussen, die Nitritoxidation dagegen nicht (Abbildung 6.3). Nach 128 Stunden ging der Nitritgehalt immer weiter zurück und näherte sich dann langsam dem Wert Null, während der Gehalt an Nitrat weiter zunahm (Abbildung 6.3). Das gesamte produzierte Nitrit wurde unmittelbar zu Nitrat oxidiert. Dagegen wurde nur ein Teil von Ammonium zu Nitrit oxidiert. Es lässt sich weiterhin feststellen, dass es im gesamten pH-Bereich zwischen 5,3 und 8,0 keine nennenswerte Hemmung bei der Umwandlung von Nitrit zu Nitrat gibt, denn Nitrit wird bei all diesen pH-Werten schnell in Nitrat umgewandelt. Starkenburg *et al.* (2011) stellten fest, dass sich die NOB bei ausreichend verfügbarer Zeit bzw. über einen längeren Zeitraum an niedrige pH-Werte adaptieren können. Sie können sogar bei einem pH-Wert von 4 vorhandenes Nitrit oxidieren. Diese Aussage passt sehr gut zu den Beobachtungen am Tay Ninh Fluss.

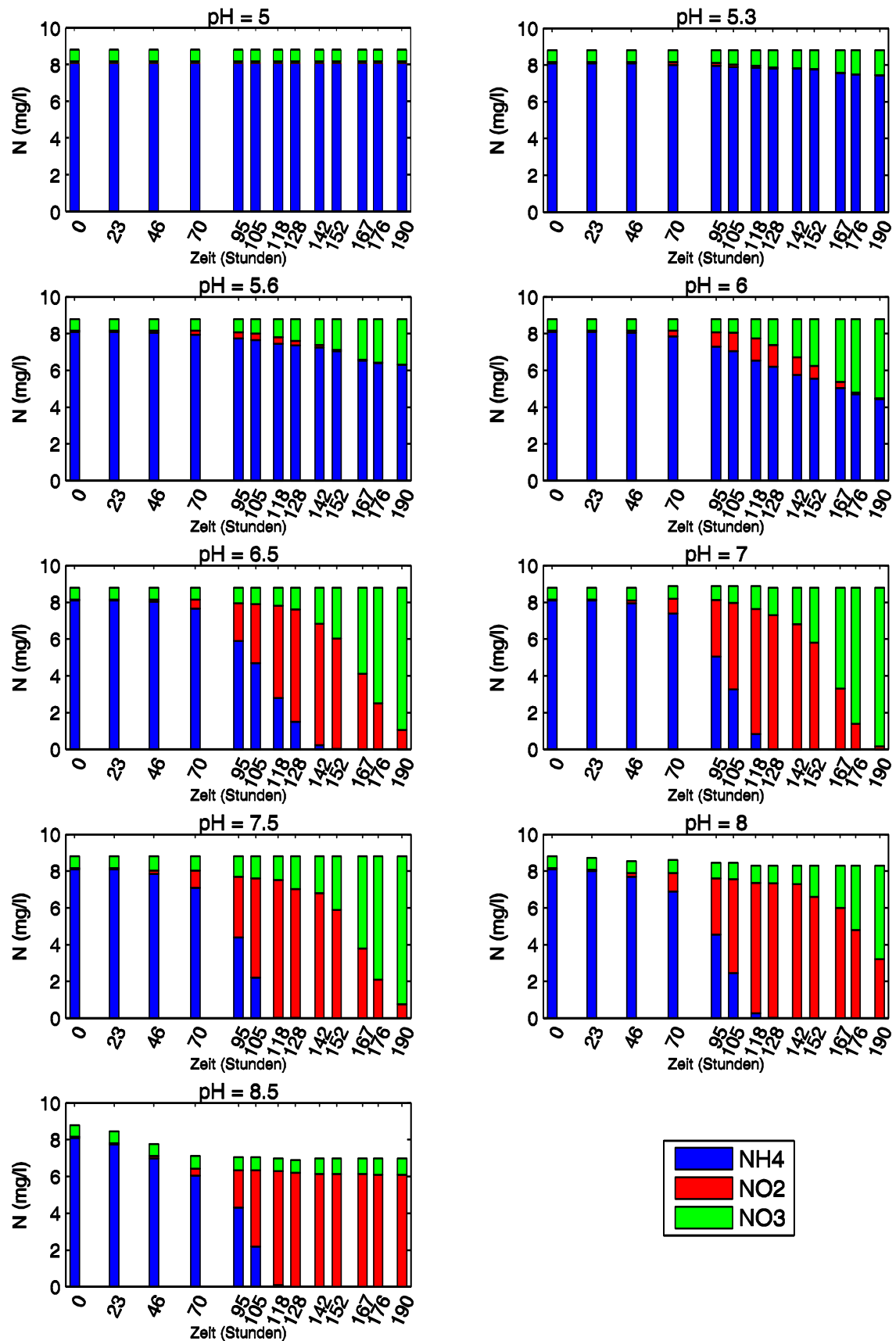


Abbildung 6.3: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Stickstoffspezies bei verschiedenen pH-Werten; Hauptversuch im Juli 2013.

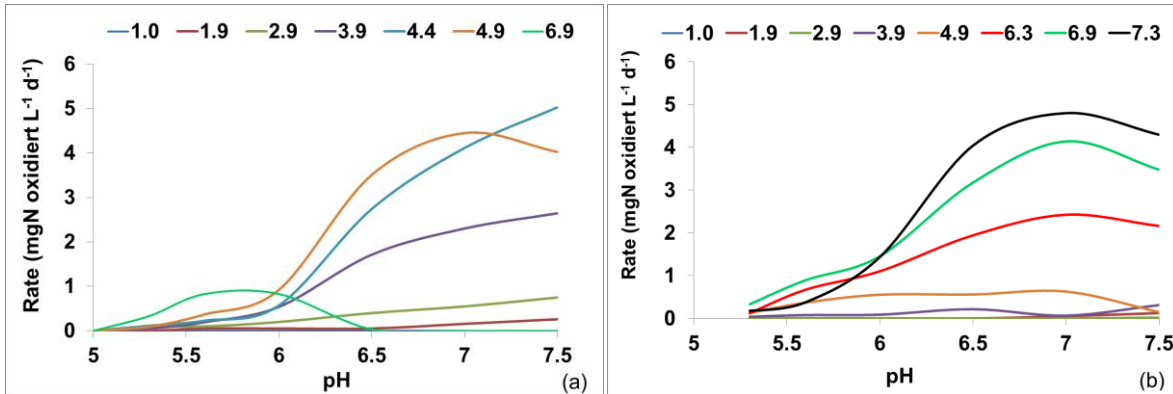


Abbildung 6.4: Änderungsrate (mg oxidierten Stickstoff pro Tag) für verschiedene Zeitpunkte (Tage) und pH-Werte (a) AOB (b) NOB; Hauptversuch im Juli 2013.

Aus den gemessenen Werten wurden aktuelle Änderungsraten für verschiedene Zeitpunkte und verschiedene pH-Werte berechnet. Dies lieferte eine erste Einschätzung des pH-Einflusses auf die Oxidation von AOB und NOB. Da der Nitritgehalt von zwei Prozessen (Nitrifikation und Nitratation) beeinflusst wird, konnte nicht bestimmt werden, wie viel Nitrit alleine durch die Nitrifikation oxidiert wurde. Von daher wurden die zeitlichen Verläufe der Nitratkonzentration für die Berechnung herangezogen, um eine bessere quantitative Aussage über die Änderungsrate der Nitritoxidation zu erlangen. Für die Berechnung der Nitritoxidation wurden die Daten für pH 5 aus der Berechnung ausgenommen, da hier eine Festlegung der Hemmung der NOB wegen nicht ausreichender Substratverfügbarkeit nicht möglich war. Abbildung 6.4 stellt die Rate in mg oxidierten Stickstoff pro Tag für verschiedene Zeitpunkte und pH-Werte dar: (a) für AOB (Ammoniumoxidation) und (b) für NOB (Nitritoxidation). Im Laufe des Versuchs wurden Ammonium und Nitrit bei allen pH-Werten mit der Zeit schneller oxidiert. Wird der pH-Wert von 7 betrachtet, wurde nach 1,9 Tagen eine Rate von 0,16 d⁻¹ und 0,00 d⁻¹ jeweils für die Ammoniumoxidation und die Nitritoxidation festgestellt. Bei gleichem pH-Wert lag die Rate 2,9 Tage nach dem Versuchsbeginn für die Ammoniumoxidation bei 0,6 d⁻¹ und die Rate für die Nitritoxidation bei 0,01 d⁻¹. Mit der Zeit erhöhte sich die Oxidationsrate sehr schnell: Nach 4,9 Tagen erreichte die Ammoniumoxidation bei pH 7 bereits die Rate von 4,6 d⁻¹ und die Nitritoxidation eine Rate von 0,6 d⁻¹. Die Oxidation von Nitrit erreichte die Rate von 4,6 d⁻¹ erst nach 7,3 Tagen. Innerhalb von 4,9 Tagen wurde bei pH 7,5 fast das gesamte Ammonium zu Nitrit abgebaut. Die Ammoniumoxidationsrate nahm danach ab und nach 6,9 Tagen war das gesamte Ammonium in den Bechergläsern mit den pH-Werten von 6,5 bis 8,5 vollständig oxidiert bzw. entwichen.

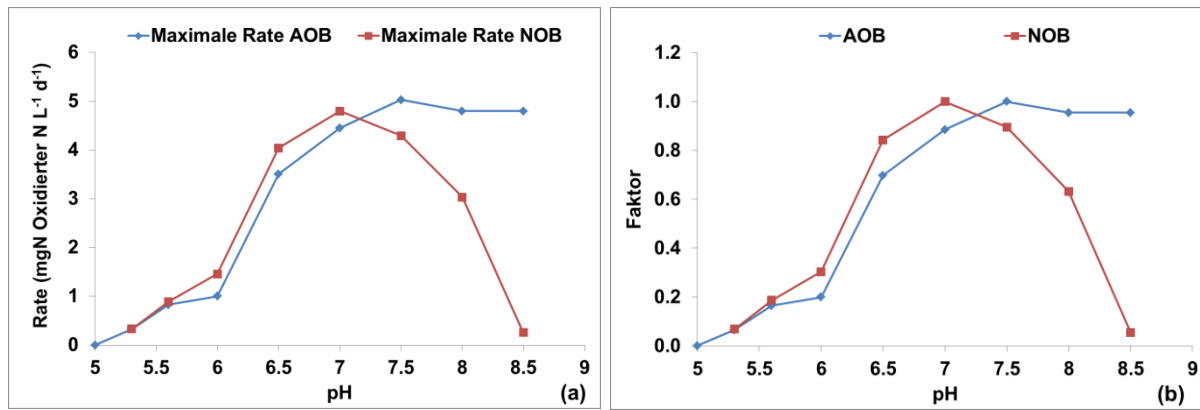


Abbildung 6.5: (a): maximale Änderungsraten (mg oxidierten Stickstoff pro Liter pro Tag) für AOB und NOB; (b): relative Einflussfaktoren im Hauptversuch im Juli 2013.

Den Messdaten zufolge war die ursprüngliche Population der Nitrifikanten, insbesondere die der NOB, im Tay Ninh Fluss gering. Die Bakterien in den Bechergläsern hatten sich aufgrund des ausreichenden Substratangebots, der geeigneten Bedingungen und dem entsprechenden pH-Wert mit der Zeit vermehrt. Die NOB vermehrten sich auf geringerem Niveau als die AOB. Dies lag aber daran, dass die Population des NOB zu Anfang des Versuches kleiner war als die der AOB. Abbildung 6.5a zeigt die maximale Änderungsrate in mg oxidiertem Stickstoff pro Liter pro Tag für AOB und NOB. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ammoniumoxidation in einem pH-Bereich zwischen 5,3 – 8,5 stattfindet, wobei die Oxidationsrate bei pH 5,3 sehr gering ist. Das Optimum liegt ungefähr bei pH 7,5. Die Nitritoxidation erfolgte im pH-Bereich zwischen 5,3 – 8,5 und erreichte ihr Optimum bei einem pH-Wert von ungefähr 7,0. Infolge einer stärkeren Desorption des Ammoniaks in die Luft, soll die maximale Änderungsrate bei pH 8,5 in der Abbildung 6.5 nur qualitativ betrachtet werden. Im Vergleich zu der Ammoniumoxidation, die bei einem pH-Wert von 8,5 noch im großen Umfang stattfand, wurde beim gleichen pH-Wert nur wenig Nitrit zu Nitrat oxidiert. Dagegen können die NOB bei niedrigem pH-Wert etwas besser oxidieren als die AOB. Bei einem pH-Wert von 5 fand keine Ammoniumoxidation statt und eine Aussage über die Nitritoxidation ist deshalb nicht möglich.

Aus den maximalen Änderungsraten wurden die relativen berechneten Einflussfaktoren ermittelt, in dem der pH-Wert mit der höchsten Oxidationsrate als Bezugsgröße (pH-Optimum) gewählt wurde. Die anderen Faktoren wurden über diesen Wert normiert. Die relativen berechneten Einflussfaktoren sind in der Abbildung 6.5b dargestellt. Die Ergebnisse des Versuches passen sehr gut mit den Ergebnissen von van Hulle *et al.* (2007), Prosser (1990) und Groeneweg *et al.* (1994) überein. Die drei Untersuchungen haben eine Ammoniumoxidation bzw. eine Nitritoxidation ab einem pH-Wert von 5,5 festgestellt. Im Versuch liegt der Einflussfaktor der Ammoniumoxidation bei einem pH-Wert von 5,5 bei 0,1. Dies stimmt mit dem NH₄⁺-Einflussfaktor nach van Hulle *et al.* (2007) überein. Das Optimum der Ammoniumoxidation im Versuch liegt etwa bei 7,5 und wird durch die Arbeit von van Hulle *et al.* (2007) gestützt, bei der die Ammoniumoxidation ihr Maximum bei einem pH-Wert von 7,3 erreichte. Wie zuvor erwähnt liegt im gesamten pH-Bereich zwischen 5,3 und 8 keine erhebliche pH-Hemmung der Nitritoxidation vor. Die niedrigeren maximalen Änderungsraten bzw. die niedrigeren relativen berechneten Einflussfaktoren im Bereich pH 5,3 bis pH 6,0 in der Abbildung 6.5 müssen auf die nicht ausreichende Substratverfügbarkeit und die niedrigen NOB-Konzentrationen zurückzuführen sein.

6.3 Entwicklung eines Modells DYSIN zur Simulation der Nitrifikation

6.3.1 Prozessgleichungen

Die Nitrifikanten sind autotroph und bauen ihre Zellsubstanz aus CO_2 auf. Für den Aufbau bzw. das Wachstum wird Energie gebraucht. Diese wird aus der Oxidation reduzierter anorganischer Verbindungen (Ammonium und Nitrit) gewonnen. Da die Oxidation von Ammonium und Nitrat mit dem Wachstum der Bakterien verbunden ist, wird in der Modellierung die Wachstumsrate auch Nitrifikationsrate genannt, insbesondere wenn die Nitrifikanten mitsimuliert werden.

Auf der Basis von Literaturrecherchen und dem durchgeführten Versuch wurde ein Modell zur Simulation der Ammoniumoxidation und Nitritoxidation entwickelt. Wie im Kapitel 2.2 erwähnt, hängt die Wachstumsrate bzw. die Abbaurate von Ammonium und Nitrit von folgenden Kenngrößen ab:

- pH Wert
- Wassertemperatur
- Gelöster Sauerstoff
- Substrate ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$)
- Konzentration der Bakterien
- Hemmstoffe wie Licht und Salzgehalt

Die aktuelle Ammoniumoxidationsrate und die Nitritoxidationsrate ergeben sich aus der maximalen Wachstumsrate der AOB und der NOB (Rate unter optimalen Bedingungen) und den aktuellen Bedingungen (pH-Wert, Wassertemperatur, gelöstem Sauerstoff, Substrate, Bakterien). Optimale Bedingungen sind optimaler pH-Wert, optimaler Gehalt an gelöstem Sauerstoff, optimale Wassertemperatur, optimale Substratkonzentrationen für das Wachstum der Bakterien. Hemmstoffe wie das Licht oder der Salzgehalt werden vernachlässigt. Die Raten werden wie folgt beschrieben

$$k_{\text{AOB}}(\text{pH}, T, O, N) = k_{\text{g_max}}^{\text{AOB}} \cdot \Phi_{\text{pH_AOB}} \cdot \Phi_T \cdot \Phi_{\text{DO}} \cdot \Phi_{\text{N_AOB}} \quad 6.1$$

$$k_{\text{NOB}}(\text{pH}, T, O, N) = k_{\text{g_max}}^{\text{NOB}} \cdot \Phi_{\text{pH_NOB}} \cdot \Phi_T \cdot \Phi_{\text{DO}} \cdot \Phi_{\text{N_NOB}} \quad 6.2$$

Φ ist der Einflussfaktor für pH, Temperatur (T), Sauerstoff (DO) und Substrate (N). Die Einflussfaktoren schwanken zwischen 0 bis 1, wobei 0 eine vollständige Limitation und 1 keine Limitation bedeutet. Es wird angenommen, dass die Ammoniumoxidierer und Nitritoxidierer gleichwertig auf die Wassertemperatur und den Sauerstoff reagieren.

Nachfolgend sind die 5 Differentialgleichungen zur Simulation der Nitrifikation dargestellt:

- 1: Populationdynamik der Ammoniumoxidierer
- 2: Änderung der Ammoniumkonzentration
- 3: Populationdynamik der Nitritoxidierer
- 4: Änderung der Nitritkonzentration
- 5: Änderung der Nitratkonzentration

In den Gleichungen sind die wichtigen Faktoren zur Beeinflussung der Nitrifikation enthalten. Die Gleichungen wurden von der Autorin aus vorhandenen und fachlich überzeugenden Ansätzen, wie sie

in der Literaturanalyse der Kapitel 3 beschrieben sind, aufgebaut und miteinander verknüpft. Die erreichte detaillierte und integrierte Prozessnachbildung der Nitrifikation ist den durchgeführten Recherchen zufolge bislang in der Fachliteratur und in den Gewässergütemodellen noch nicht vorhanden. Mit den Differentialgleichungen wurde ein eigenes Modell zur zeitabhängigen, dynamischen Simulation der Nitrifikation entwickelt, für die Nachbildung des Experimentes eingesetzt und getestet. Das Modell wird nachfolgend als DYSIN (dynamic simulation of nitrification) bezeichnet. Die Differentialgleichungen wurden in der Entwicklungsumgebung von MATLAB implementiert. Später wurde das Modell im FORTRAN-Code in das Gewässergütemodell CE-QUAL-W2 implementiert.

Die Gleichungen beschreiben die folgenden Prozesse:

Populationsdynamik der Ammoniumoxidierer:

$$\frac{dAOB}{dt} = \left[k_{g_max}^{AOB} \cdot \underbrace{\phi_{NH_4}(t)}_{\text{Einfluss NH}_4} \cdot \underbrace{\phi_{DO}(t)}_{\text{Einfluss DO}} \cdot \underbrace{\phi_{pH_{AOB}}(t)}_{\text{Einfluss pH}} \cdot \underbrace{\phi_T(t)}_{\text{Einfluss Temp}} - k_{d_max}^{AOB} \right] \cdot AOB(t) \quad 6.3$$

Änderung der Ammoniumkonzentration:

$$\frac{dNH_4}{dt} = - \frac{dAOB}{dt} \cdot \frac{1}{\phi_{CN_AOB}} \quad 6.4$$

Populationsdynamik der Nitritoxidierer:

$$\frac{dNOB}{dt} = \left[k_{g_max}^{NOB} \cdot \underbrace{\phi_{NO_2}(t)}_{\text{Einfluss NO}_2} \cdot \underbrace{\phi_{DO}(t)}_{\text{Einfluss DO}} \cdot \underbrace{\phi_{pH_{NOB}}(t)}_{\text{Einfluss pH}} \cdot \underbrace{\phi_T(t)}_{\text{Einfluss Temp}} - k_{d_max}^{NOB} \right] \cdot NOB(t) \quad 6.5$$

Änderung der Nitritkonzentration:

$$\frac{dNO_2}{dt} = \frac{dAOB}{dt} \cdot \frac{1}{\phi_{CN_AOB}} - \frac{dNOB}{dt} \cdot \frac{1}{\phi_{CN_NOB}} \quad 6.6$$

Änderung der Nitratkonzentration:

$$\frac{dNO_3}{dt} = \frac{dNOB}{dt} \cdot \frac{1}{\phi_{CN_NOB}} \quad 6.7$$

mit:	NH_4 :	Ammoniumkonzentration	mgN/L
	AOB:	Ammoniumoxidierer im Gewässer	mgBiomasse/L
	NOB:	Nitritoxidierer im Gewässer	mgBiomasse/L
	NO_2 :	Nitritkonzentration	mgN/L
	NO_3 :	Nitratkonzentration	mgN/L
	$\emptyset_{\text{CN_AOB}}$:	Effizienzfaktor für Ammoniumoxidierer	mgBiomasse/ mgNH ₄ -N
	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$:	Effizienzfaktor für Nitritoxidierer	mgBiomasse/ mgNO ₂ -N
	$k_{\text{g_max}}^{\text{AOB}}$:	Maximale Wachstumsrate der Ammoniumoxidierer	d ⁻¹
	$k_{\text{g_max}}^{\text{NOB}}$:	Maximale Wachstumsrate der Nitritoxidierer	d ⁻¹
	$k_{\text{d_max}}^{\text{AOB}}$:	Absterberate der Ammoniumoxidierer	d ⁻¹
	$k_{\text{d_max}}^{\text{NOB}}$:	Absterberate der Nitritoxidierer	d ⁻¹
	\emptyset_{NH_4} :	Einflussfaktor des Substrates NH_4^+ auf AOB	0 - 1
	\emptyset_{NO_2} :	Einflussfaktor des Substrates NO_2^- auf NOB	0 - 1
	$\emptyset_{\text{pH_AOB}}$:	Einflussfaktor des pH-Wertes auf AOB	0 - 1
	$\emptyset_{\text{pH_NOB}}$:	Einflussfaktor des pH-Wertes auf NOB	0 - 1
	\emptyset_{DO} und \emptyset_{T} :	Einflussfaktor des Sauerstoffs und der Temperatur auf AOB und NOB	0 - 1

Die Änderung der Bakterienanzahl ergibt sich aus der Differenz zwischen Wachstum und Sterben. Das Wachstum ist von mehreren Faktoren wie dem pH-Wert, der Temperatur, dem Sauerstoffgehalt und der Substratverfügbarkeit abhängig. Die Absterberate ist konstant. Die Änderung der Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat resultiert aus der Änderung der Bakterienanzahl und den Effizienzfaktoren. Die Gleichungen 6.3 bis 6.7 sind miteinander verknüpft. Das Ergebnis aus der Gleichung 6.3 ist Input für die Gleichung 6.4 und wird gleichzeitig für die Gleichung 6.6 benutzt. Das Ergebnis der Gleichung 6.5 dient als Input für die Gleichungen 6.6 und 6.7. Die genaue Verknüpfung der Gleichungen ist in Abbildung 6.6 dargestellt.

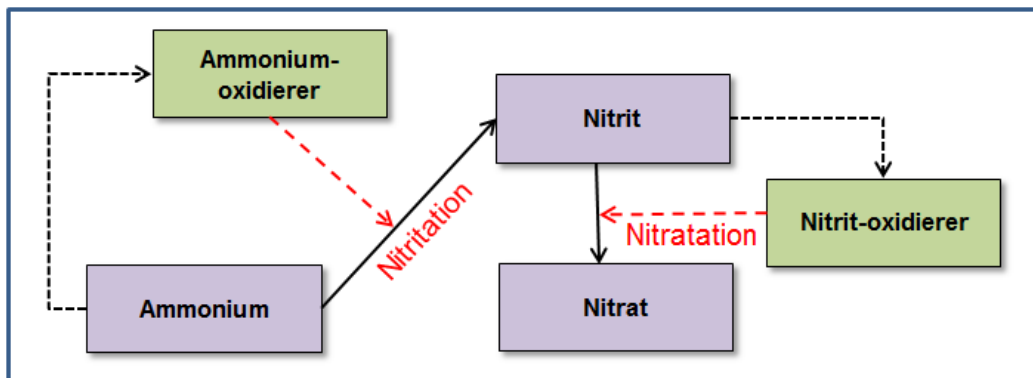


Abbildung 6.6: Struktur des neuen konzeptuellen Prozessmodells für die Nitrifikation.

Da der Einfluss der Wassertemperatur und des Sauerstoffs im Versuch vernachlässigt wurde, können die Gleichungen 6.3 und 6.5 wie folgt modifiziert werden:

Populationsdynamik der Ammoniumoxidierer:

$$\frac{dAOB}{dt} = \left[k_{g_max}^{AOB} \cdot \underbrace{\phi_{NH_4}(t)}_{\text{Einfluss NH}_4} \cdot \underbrace{\phi_{pH_{AOB}}(t)}_{\text{Einfluss pH}} - k_{d_max}^{AOB} \right] \cdot AOB(t) \quad 6.8$$

Populationsdynamik der Nitritoxidierer:

$$\frac{dNOB}{dt} = \left[k_{g_max}^{NOB} \cdot \underbrace{\phi_{NO_2}(t)}_{\text{Einfluss NO}_2} \cdot \underbrace{\phi_{pH_{NOB}}(t)}_{\text{Einfluss pH}} - k_{d_max}^{NOB} \right] \cdot NOB(t) \quad 6.9$$

Innerhalb der Gleichungen 6.8 und 6.9 werden verschiedene Ansätze für die Einflussfaktoren des pH-Wertes verwendet. Der Einflussfaktor des Substrates wird nach dem Ansatz von Michaelis-Menten, bekannt als Monod-Ansatz, simuliert (siehe Kapitel 3.2). Die Raten und Konstanten in den Gleichungen werden während der Kalibrierung des Modells angepasst. Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 fassen die Raten und Konstanten aus der Literatur für die Simulation der Ammoniumoxidation und der Nitritoxidation zusammen. Häufig wurde Abwasser für die Untersuchungen verwendet, allerdings gibt es kaum Informationen über den Bakteriengehalt bei Versuchsbeginn. Die maximale Wachstumsrate der AOB und NOB liegt demzufolge zwischen 0,5 und 2,1 d⁻¹, wobei eine Rate größer als 1,0 d⁻¹ häufiger vorkommt. Die NH₄⁺-Halbsättigungskonstante k_{sNH_4} (in manchen Quellen auch als k_{sNH_3} betrachtet) schwankt zwischen 0,14 und 5 mgN/L für AOB und die NO₂⁻-Halbsättigungskonstante k_{sNO_2} (in manchen Quellen auch als k_{sHNO_2} betrachtet) zwischen 0,05 und 3 mgN/L für NOB. Nur wenige Ansätze betrachten das Absterben der Bakterien in der Simulation. Im Vergleich zu der Wachstumsrate ist die Absterberate sehr gering.

Tabelle 6.3: Parameterwerte in der Simulation der Ammoniumoxidation (AW: Abwasser).

			$k_{g_max}^{AOB}$	$k_{d_max}^{AOB}$	k_{sNH_3}	k_{sNH_4}	\varnothing_{CN_AOB}
	Typ des Wassers		1/d	1/d	mgN/L	mgN/L	mg Biomasse/ mgNH ₄ -N
Hellinga <i>et al.</i> , 1998; Hellinga <i>et al.</i> , 1999	AW	35°C, pH 8	2,1		0,468		0,15
Wiesmann, 1994	AW	20°, pH 8	0,77	0,048		0,7	0,147
Sin <i>et al.</i> , 2007	AW	20°C	1,1			0,4	0,2
Wett und Rauch, 2003	AW	30°C, pH 7,1	0,6			3,2	
Moussa <i>et al.</i> , 2005	AW	30°C, pH 7,5	1,4	0,3		5	0,18
Kampschreur <i>et al.</i> , 2007	AW	20°C, pH 7,0	0,5	0,071		1	0,15
Volcke, 2006	AW	35°C	2,1		0,75		0,11
Kantartzi <i>et al.</i> , 2006	AW	30°C, pH 7,6	1,94		0,62		0,177
Knowles <i>et al.</i> , 1965	Ästuar	29°C, pH 7,7	1,95		2		
van Hulle <i>et al.</i> , 2007		35°C, pH 6,8	1		0,75		
Pambrun <i>et al.</i> , 2006	AW	30°C, pH 8,5	1,96	0,44		0,5	0,21
Kaelin <i>et al.</i> , 2009	AW	20°, pH 8	1,1	0,15		0,14	0,18
Katipoglu-Yazan <i>et al.</i> , 2012	AW		1			0,9	0,24
Jones <i>et al.</i> , 2007	AW		0,9	0,17		0,7	0,15

Tabelle 6.4: Parameterwerte in der Simulation der Nitritoxidation (AW: Abwasser).

			$k_{g_max}^{NOB}$	$k_{d_max}^{NOB}$	k_{sHNO_2}	k_{sNO_2}	\emptyset_{CN_NOB}
	Typ des Wassers		1/d	1/d	mg/L HNO ₂ -N	mg/L NO ₂ -N	mgBiomasse/ mgNH ₄ -N
Hellinga <i>et al.</i> , 1998; Hellinga <i>et al.</i> , 1999	AW	35°C, pH 8	1,05		0,0014		0,041
Wiesmann, 1994	AW	20°, pH 8	1,08	0,048		1,3	0,042
Sin <i>et al.</i> , 2007	AW	20°C	1,8			0,1	0,05
Wett und Rauch, 2003	AW	30°C, pH 7,1	1,06			0,3	
Moussa <i>et al.</i> , 2005	AW	30°C, pH 7,5	0,9	0,2		2	0,06
Kampschreur <i>et al.</i> , 2007	AW	20°C, pH 7,0	0,56	0,08		3	0,041
Volcke, 2006	AW	35°C,	1,05		0,27		0,03
Kantartzi <i>et al.</i> , 2006	AW	30°C, pH 7,6	1,9		0,0218		0,058
Knowles <i>et al.</i> , 1965	Ästuar	29°C, pH 7,7	2			3	
Pambrun <i>et al.</i> , 2006	AW	30°C, pH 8,5	0,674	0,379		1,62	0,03
Kaelin <i>et al.</i> , 2009	AW	20°, pH 8	1	0,22		0,28	0,06
Jones <i>et al.</i> , 2007	AW		0,7	0,17		0,05	0,09

Nachfolgend werden die Ansätze zur Simulation des pH-Einflusses erläutert.

6.3.2 Ansätze zur Simulation des pH-Einflusses

Kapitel 3.3 beschreibt verschiedene Ansätze zur Simulation des pH-Einflusses auf die Nitrifikation. Die drei Ansätze nach Park *et al.* (2007), Henze *et al.* (1995) und Quinlan (1984) beruhen auf einer symmetrischen Funktion zur Simulation des pH-Einflusses. Das Quinland-Modell hat den Nachteil, dass der pH-Einflussfaktor nie den maximalen Wert ($\emptyset = 1$) erreichen kann. Bei dem Ansatz von Henze ist der pH-Einflussfaktor immer größer als Null. Der Ansatz nach Park wurde deshalb zur Simulation des pH-Einflusses in dieser Studie ausgewählt.

Zum Vergleich wurde der Ansatz nach Thornton und Lessem (1978) neben dem Ansatz nach Park angewandt. Thornton und Lessem (1978) entwickelten einen Ansatz zur Simulation biologischer Prozesse in Abhängigkeit von der Wassertemperatur. Der Vorteil dieses Ansatzes ist eine flexible Gestaltung der Kurve des Einflussfaktors. Dieser Ansatz wurde dann von der Autorin dieser Arbeit zur Simulation des pH-Einflusses modifiziert.

Für den Einflussfaktor des pH-Wertes auf die AOB nach dem Ansatz von Park (2007) gilt:

$$\phi_{\text{pH}_{\text{AOB}}}(t) = 0 \quad 6.10$$

wenn $\text{pH}(t) < \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}} - w_{\text{AOB}}$ oder $\text{pH}(t) > \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}} + w_{\text{AOB}}$

$$\phi_{\text{pH}_{\text{AOB}}}(t) = \frac{1 + \cos \left[\frac{\pi}{w_{\text{AOB}}} (\text{pH}(t) - \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}}) \right]}{2} \quad 6.11$$

wenn $\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}} - w_{\text{AOB}} \leq \text{pH}(t) \leq \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}} + w_{\text{AOB}}$

Für den Einflussfaktor des pH-Wertes auf die NOB nach dem Ansatz von Park (2007) gilt:

$$\phi_{\text{pH}_{\text{NOB}}}(t) = 0 \quad 6.12$$

wenn $\text{pH}(t) < \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}} - w_{\text{NOB}}$ oder $\text{pH}(t) > \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}} + w_{\text{NOB}}$

$$\phi_{\text{pH}_{\text{NOB}}}(t) = \frac{1 + \cos \left[\frac{\pi}{w_{\text{NOB}}} (\text{pH}(t) - \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}) \right]}{2} \quad 6.13$$

wenn $\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}} - w_{\text{NOB}} \leq \text{pH}(t) \leq \text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}} + w_{\text{NOB}}$

mit

$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}}$: optimaler pH-Wert der Ammoniumoxidation

w_{AOB} : Variationsbreite des pH-Wertes für AOB

$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}$: optimaler pH-Wert der Nitritoxidation

w_{NOB} : Variationsbreite des pH-Wertes für NOB

Der originale Ansatz nach Thornton und Lessem (1978) zur Simulation des Temperatureinflusses ist im Kapitel 3.1 zu finden. Zur Simulation des pH-Einflussfaktors wurde er angepasst. Es sind insgesamt 4 verschiedene pH-Werte und hierzu 4 entsprechende Faktoren zur Berechnung des pH-Einflussfaktors anzusetzen. Liegt der pH-Wert im Gewässer außerhalb des definierten Bereichs, besitzt der Einflussfaktor einen Wert von Null (volle Hemmung). Liegt er im definierten Bereich, werden ein steigender Ratemultiplikator und ein fallender Ratemultiplikator berechnet. Aus der Multiplikation der beiden Größen ergibt sich der Gesamteinflussfaktor des pH-Wertes (Gleichung 6.14 und Gleichung 6.15).

Für den Einflussfaktor des pH-Wertes auf die AOB nach dem Ansatz von Thornton und Lessem (1978) gilt:

$$\phi_{pH_AOB} = 0 \text{ wenn } pH \leq pH_{AOB1} \text{ oder } pH \geq pH_{AOB4} \quad 6.14$$

$$\phi_{pH_AOB} = \phi_{pH_AOBr} \cdot \phi_{pH_AOBf} \text{ wenn } pH_{AOB1} < pH < pH_{AOB4} \quad 6.15$$

mit:

$$\phi_{pH_AOBr}: \quad \text{steigender Ratemultiplikator für AOB} \quad 0 - 1$$

$$\phi_{pH_AOBf}: \quad \text{fallender Ratemultiplikator für AOB} \quad 0 - 1$$

$$pH_{AOB1} \text{ bis } pH_{AOB4}: \quad \text{pH-Werte zur Erstellung der Kurve}$$

$$k_{AOB1} \text{ bis } k_{AOB4}: \quad \text{Faktoren für die entsprechenden pH-Werte} \quad 0 - 1$$

Der steigende und der fallende Ratemultiplikator werden mit den folgenden Gleichungen berechnet:

$$\phi_{pH_AOBr} = \frac{k_{AOB1} \cdot e^{\gamma_{pH_AOBr}(pH - pH_{AOB1})}}{1 + k_{AOB1} \cdot (e^{\gamma_{pH_AOBr}(pH - pH_{AOB1})} - 1)} \quad 6.16$$

$$\phi_{pH_AOBf} = \frac{k_{AOB4} \cdot e^{\gamma_{pH_AOBf}(pH_{AOB4} - pH)}}{1 + k_{AOB4} \cdot (e^{\gamma_{pH_AOBf}(pH_{AOB4} - pH)} - 1)} \quad 6.17$$

Die Faktoren γ_{pH_AOBr} und γ_{pH_AOBf} in der 6.16 und 6.17 werden wie folgt kalkuliert:

$$\gamma_{pH_AOBr} = \frac{1}{pH_{AOB2} - pH_{AOB1}} \ln \frac{k_{AOB2}(1 - k_{AOB1})}{k_{AOB1}(1 - k_{AOB2})} \quad 6.18$$

$$\gamma_{pH_AOBf} = \frac{1}{pH_{AOB4} - pH_{AOB3}} \ln \frac{k_{AOB3}(1 - k_{AOB4})}{k_{AOB4}(1 - k_{AOB3})} \quad 6.19$$

Abbildung 6.7a stellt die Kurve des steigenden Ratemultiplikators in blau und des fallenden Ratemultiplikators in grün dar. Der Gesamteinflussfaktor des pH-Wertes ergibt sich aus der Multiplikation des steigenden Ratemultiplikators mit dem fallenden Ratemultiplikator und ist in der Abbildung 6.7b zu sehen. Im Gegensatz zu dem symmetrischen Ansatz von Park ermöglicht der Ansatz von Thornton und Lessem (1978) eine realische und asymmetrische Beschreibung des pH-Einflusses.

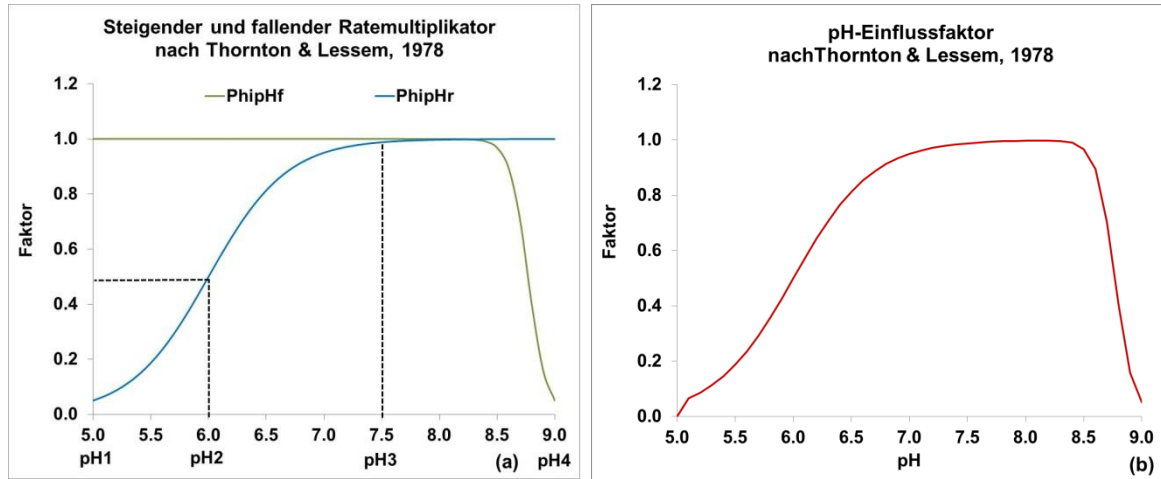


Abbildung 6.7: Ansatz nach Thornton und Lessem (1978).

Für den Einflussfaktor des pH-Wertes auf die NOB nach dem Ansatz von (Thornton und Lessem) (1978) gilt:

$$\phi_{pH_NOB} = 0 \text{ wenn } pH \leq pH_{NOB1} \text{ oder } pH \geq pH_{NOB4} \quad 6.20$$

$$\phi_{pH_NOB} = \phi_{pH_NOBr} \cdot \phi_{pH_NOBf} \text{ wenn } pH_{NOB1} < pH < pH_{NOB4} \quad 6.21$$

mit:

$$\phi_{pH_NOBr}: \quad \text{steigender Ratemultiplikator für NOB} \quad 0 - 1$$

$$\phi_{pH_NOBf}: \quad \text{fallender Ratemultiplikator für NOB} \quad 0 - 1$$

$$pH_{NOB1} \text{ bis } pH_{NOB4}: \quad \text{pH-Werte zur Erstellung der Kurve}$$

$$k_{NOB1} \text{ bis } k_{NOB4}: \quad \text{Faktoren für die entsprechenden pH-Werte} \quad 0 - 1$$

$$\phi_{pH_NOBr} = \frac{k_{NOB1} \cdot e^{Y_{pH_NOBr} (pH - pH_{NOB1})}}{1 + k_{NOB1} \cdot (e^{Y_{pH_NOBr} (pH - pH_{NOB1})} - 1)} \quad 6.22$$

$$\phi_{pH_NOBf} = \frac{k_{NOB4} \cdot e^{Y_{pH_NOBf} (pH_{NOB4} - pH)}}{1 + k_{NOB4} \cdot (e^{Y_{pH_NOBf} (pH_{NOB4} - pH)} - 1)} \quad 6.23$$

$$Y_{pH_NOBr} = \frac{1}{pH_{NOB2} - pH_{NOB1}} \ln \frac{k_{NOB2}(1 - k_{NOB1})}{k_{NOB1}(1 - k_{NOB2})} \quad 6.24$$

$$Y_{pH_NOBf} = \frac{1}{pH_{NOB4} - pH_{NOB3}} \ln \frac{k_{NOB3}(1 - k_{NOB4})}{k_{NOB4}(1 - k_{NOB3})} \quad 6.25$$

6.4 Simulation des Nitrifikationsversuches mit eigenem Modell DYSIN

6.4.1 Numerische Methode

Für die Anpassung von DYSIN an die Bedingungen des Tay Ninh Flusses wurden die Versuchsergebnisse (Kapitel 6.2) herangezogen. Da die Ammoniumoxidation unabhängig von NOB, Nitrit und Nitrat erfolgt, wurde Ammonium bei der Kalibrierung des Modells getrennt von Nitrit und Nitrat und zuerst angepasst, um eine bessere Kontrolle in der Kalibrierung zu bekommen. Der Startwert für die Ammoniumkonzentration betrug 8,1 mgN/L. Für AOB lag ein gemessener Bereich zwischen $2,87 \times 10^5$ Zellen/mL und $9,87 \times 10^6$ Zellen/mL vor (siehe Kapitel 6.1). Diese Konzentration musste in mg Biomasse/L umgerechnet werden. Urakawa *et al.* (2011) berichtet, dass jede Zelle der nitrifizierenden Bakterien ein Trockengewicht von 16 bis 20×10^{-15} g hat. Es ist davon auszugehen, dass das Trockengewicht zwischen verschiedenen nitrifizierenden Bakterienarten nicht stark variiert. Die Anfangskonzentration der AOB wurde durch Multiplikation der unteren und oberen Grenze des Trockengewichtes mit der Anzahl der Bakterienzellen pro mL berechnet. Die Konzentrationen der Bakterien wurden anschließend in mg/L umgerechnet. Folglich lag die Konzentration der AOB am Anfang des Versuches zwischen 0,004592 mg Biomasse/L und 0,1974 mg Biomasse/L.

Die beiden Ansätze nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park *et al.* (2007) wurden zur Simulation des pH-Einflusses sowohl auf die Ammoniumoxidation als auch auf die Nitritoxidation angewandt. Bei dem Ansatz nach Thornton und Lessem (1978) waren für Ammonium ein variabler Startwert (AOB) und 12 unbekannte Parameter anzupassen (Tabelle 6.5), bei der Kalibrierung mit dem Ansatz von Park waren ein Startwert (AOB) und 6 unbekannte Parameter (Tabelle 6.5) anzupassen.

Tabelle 6.5: Anzupassende Parameter für das Ammonium-Submodell.

Nr.	Thornton und Lessem (1978)	Park <i>et al.</i> (2007)	Einheit
1	AOB	AOB	mg Biomasse/L
2	pHAOB1	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}}$	-
3	pHAOB2	W_{AOB}	-
4	pHAOB3		-
5	pHAOB4		-
6	kAOB1		-
7	kAOB2		-
8	kAOB3		-
9	kAOB4		-
10	$k_{\text{g_max}}^{\text{AOB}}$	$k_{\text{g_max}}^{\text{AOB}}$	d^{-1}
11	$k_{\text{d_max}}^{\text{AOB}}$	$k_{\text{d_max}}^{\text{AOB}}$	d^{-1}
12	$\emptyset_{\text{CN_AOB}}$	$\emptyset_{\text{CN_AOB}}$	mg Biomasse/ mgNH ₄ -N
13	k_{sNH4}	k_{sNH4}	mgNH ₄ -N/L

Nachdem die Kalibrierung des Ammoniums erfolgreich abgeschlossen war, wurden Nitrit und Nitrat gleichzeitig unter Verwendung der erfolgreich angepassten Parameter der Ammoniumkalibrierung simuliert und kalibriert. Ammonium wurde bei der Kalibrierung von Nitrit und Nitrat parallel mitgerechnet, um die benötigten Nitritkonzentrationen zu liefern. Die Startwerte für die Anpassung sind die Anfangskonzentrationen von NOB, Nitrit und Nitrat. Die Nitrit- und Nitratkonzentration lag bei 0,06 mgN/L und 0,64 mgN/L. Für NOB existierte ein Messbereich zwischen $4,7 \times 10^3$ Zelle/mL und $5,15 \times 10^5$ Zellen/mL (siehe Kapitel 6.1). Wie bei der Umrechnung von AOB wurde diese Konzentration in Biomasse/L umgerechnet. Somit lag der Startwert für die NOB-Konzentration zwischen 0,0000376 mg Biomasse/L und 0,00515 mg Biomasse/L.

Wie bei der Kalibrierung von Ammonium wurde die Anpassung von Nitrit und Nitrat mit dem Ansatz nach Thornton und Lessem (1978) und mit dem Ansatz von Park *et al.* (2007) zur Berechnung des pH-Einflusses durchgeführt. Es waren ein variabler Startwert (NOB) und 12 unbekannte Parameter für den Ansatz nach Thornton und Lessem (1978) anzupassen (Tabelle 6.6). Für die Kalibrierung nach Park *et al.* (2007) waren es ein Startwert (NOB) und 6 unbekannte Parameter.

Tabelle 6.6: Anzupassende Parameter für das Nitrit- und Nitrat-Submodell.

Nr.	Thornton und Lessem (1978)	Park <i>et al.</i> (2007)	Einheit
1	NOB	NOB	mg Biomasse/L
2	pHNOB1	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}$	-
3	pHNOB2	w_{NOB}	-
4	pHNOB3		-
5	pHNOB4		-
6	kNOB1		-
7	kNOB2		-
8	kNOB3		-
9	kNOB4		-
10	$k_{\text{g_max}}^{\text{NOB}}$	$k_{\text{g_max}}^{\text{NOB}}$	d^{-1}
11	$k_{\text{d_max}}^{\text{NOB}}$	$k_{\text{d_max}}^{\text{NOB}}$	d^{-1}
12	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	mg Biomasse/ mgNO ₂ -N
13	ksNO ₂	ksNO ₂	mg NO ₂ -N/L

Die MATLAB-Prozeduren zur Lösung von Differentialgleichungen basieren auf dem Runge-Kutta-Algorithmus. Zur Lösung der im Kapitel 6.3 beschriebenen Differentialgleichungen zur Simulation der Nitrifikation wurde das Unterprogramm ode45 verwendet. Die MATLAB-Prozedur ode45 ist eine Kombination aus einem Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung mit einem Verfahren 5. Ordnung (Kallenrode, 2007).

6.4.2 Schätzung der Modellparameter

Die Kalibrierung des Modells bzw. die Parameterschätzung wurde mit einem Optimierungsverfahren durchgeführt. Die Zielfunktion ist gleich Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung (root-mean-square error, RMSE) zwischen den Messwerten und simulierten Werten. Diese Zielfunktion wird bei der Optimierung minimiert. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung für die Messreihe, erhalten für einen bestimmten pH-Wert, wird wie folgt berechnet:

$$L(\theta) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f(t_i, \theta) - g_i)^2}{n}} \quad 6.26$$

mit:

$\theta = (\theta_1, \dots, \theta_p)$: zu optimierende Parameter

$f(t_i, \theta)$: Vorhersagewerte des Modells zum Zeitpunkt t_i und mit dem Parameter θ

n : Anzahl der Zeitschritte, an den der untersuchten Parameter gemessen wurde ($n=13$)

g : Messwerte

Da für jeden pH-Wert ein $L(\theta)$ berechnet wurde, wurde die Fehlersumme (FS) aller $L(\theta)$ zur Optimierung genutzt (Gleichung 6.27). Die Fehlersumme kann als Maß für die Übereinstimmung von den simulierten mit den experimentellen Werten aufgefasst werden. Bei der Ermittlung der FS wurde über alle Messwerte und alle pH-Werte summiert:

$$Y(\theta) = \sum_{j=1}^m \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f(t_i, pH_j, \theta) - g_{ij})^2}{n}} \quad 6.27$$

mit:

m : Anzahl der pH-Werte ($m=9$)

Für die Optimierung von Ammonium gilt:

$$Y(\theta) = \sum_{j=1}^m \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f_{NH4}(t_i, pH_j, \theta) - NH4_{ij})^2}{n}} \quad 6.28$$

Für Nitrit und Nitrat, die zusammen optimiert werden, gilt folgende Gleichung:

$$Y(\theta) = \sum_{j=1}^m \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f_{NO2}(t_i, pH_j, \theta) - NO2_{ij})^2}{n}} + \sum_{j=1}^m \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f_{NO3}(t_i, pH_j, \theta) - NO3_{ij})^2}{n}} \quad 6.29$$

Da durch das starke Desorption ein Verlust an Ammoniak beim Becherglas pH 8,5 verursacht wurde (siehe Kapitel 6.2) und es somit keine genauen Angaben über den nitrifizierten Ammoniumgehalt gab, wurden die Ammonium-Messwerte des Becherglases pH 8,5 zur Optimierung des Ammoniums nicht

berücksichtigt. Es sind somit insgesamt 87 Ammonium-Messwerte für die Optimierung von Ammonium verfügbar. Nachdem die Optimierung des Ammoniaks abgeschlossen war, wurden Nitrit und Nitrat simuliert. Für die Optimierung des Nitrits und Nitrats wurden alle 212 Messwerte an Nitrit und Nitrat von allen Bechergläsern genutzt.

MATLAB verfügt über mehrere Optimierungsmethoden, aus denen die Methode *fminsearchbnd* gewählt wurde. Der Vorteil dieser Methode ist es, dass die Menge der zulässigen Werte durch obere und untere Grenzen definiert werden kann (Gleichung 6.30):

$$Y(\hat{\theta}) = \min_{\theta \in U} \{Y(\theta)\} \quad 6.30$$

mit:

U= die Menge der zulässigen Werte

$\hat{\theta}$: Kleinste-Quadrate-Schätzer

Zur Parameterschätzung wurden die oberen und unteren Grenzen anhand der Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 definiert. Die oberen und unteren Grenzen wurden wie folgt im Modell angegeben:

Tabelle 6.7: Obere und untere Grenzen der zu optimierenden Parameter nach Thornton und Lessem (1978).

Nr.	Parameter	Einheit	Grenzen AOB	Parameter	Grenzen NOB
1	AOB	mg Biomasse/L	0,004592 – 0,1974	NOB	0,0000752 – 0,0103
2	pHAOB1	-	5,2 – 5,3	pHNOB1	5,0 – 6,0
3	pHAOB2	-	5,5 – 6,5	pHNOB2	6,5 – 7,5
4	pHAOB3	-	7 – 8	pHNOB3	7,5 – 8,5
5	pHAOB4	-	8 – 9	pHNOB4	8,5 – 9,0
6	kAOB1	-	0,1 – 0,3	kNOB1	0,6 – 0,8
7	kAOB2	-	0,3 – 0,7	kNOB2	0,9 – 1,0
8	kAOB3	-	0,9 – 1,0	kNOB3	0,4 – 0,9
9	kAOB4	-	0,6 – 0,9	kNOB4	0,3 – 0,6
10	$k_{g_max}^{AOB}$	d^{-1}	0,5 – 2,0	$k_{g_max}^{NOB}$	0,1 – 2,0
11	$k_{d_max}^{AOB}$	d^{-1}	0,05 – 0,4	$k_{d_max}^{NOB}$	0,05 – 0,20
12	\emptyset_{CN_AOB}	mg Biomasse /mgN	0,1 – 0,2	\emptyset_{CN_NOB}	0,03 – 0,09
13	ksNH4	mgN/L	0,14 – 5,00	ksNO2	0,05 – 3,0

Da sämtliches Nitrit bei einem pH von 5,3 bis 6,0 im Versuch zu Nitrat oxidiert worden war, wurde angenommen, dass die Nitritoxidation bei niedrigem pH-Wert nicht signifikant gehemmt ist (siehe Kapitel 6.2). Der Grenzbereich der Variationsbreite des pH-Wertes für NOB wurde deshalb für die Optimierung vergrößert und lag zwischen 2 und 8.

Tabelle 6.8: Obere und untere Grenzen der zu optimierenden Parameter nach Park *et al.* (2007).

Nr.	Parameter	Einheit	Grenzen AOB	Parameter	Grenzen NOB
1	AOB	mg Biomasse/L	0,004592 – 0,1974	NOB	0,0000752 – 0,0103
2	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}}$	-	7 – 8	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}$	6,5 – 7,5
3	w_{AOB}	-	2 – 4	w_{NOB}	2 – 8
4	$k_{\text{g,max}}^{\text{AOB}}$	d^{-1}	0,5 – 2,0	$k_{\text{g,max}}^{\text{NOB}}$	0,1 – 2,0
5	$k_{\text{d,max}}^{\text{AOB}}$	d^{-1}	0,05 – 0,40	$k_{\text{d,max}}^{\text{NOB}}$	0,05 – 0,20
6	$\emptyset_{\text{CN_AOB}}$	mg Biomasse /mgN	0,1 – 0,2	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	0,03 – 0,09
7	ksNH_4	mgN/L	0,14 – 5,00	ksNO_2	0,05 – 3,00

Fminsearchbnd ist ein ableitungsfreies Verfahren, d.h. die Zielfunktion wird nicht differenziert. Es wird zur Optimierung von nichtlinearen Funktionen mit Ungleichungsnebenbedingungen verwendet. Die MATLAB-Methode *Fminsearchbnd* benutzt zur Lösung des Optimierungsproblems das Downhill-Simplex-Verfahren von Nelder-Mead. Bei dem Nelder-Mead-Verfahren wird eine Folge von Simplex erzeugt, die im Idealfall einen immer kleiner werdenden Durchmesser besitzen, um schließlich das gesuchte Minimum zu erreichen.

Die Startwerte der zu optimierenden Parameter wurden aus Kenntnissen des Gebietes und des Experimentes mit Hilfe der Literatur (Tabelle 6.7 und Tabelle 6.8) gewählt. Nach der ersten Optimierung wurden die Lösungen als neue Startwerte eingesetzt und die Optimierung wurde erneut ausgeführt. Verschiedene Startwerte wurden eingesetzt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis sich die zu optimierenden Parameter bzw. die berechneten Fehlersummen nicht mehr signifikant änderten.

6.4.3 Ergebnisse

Die Kalibrierung des Modells mit den beobachteten Konzentrationen erfolgte über einen Zeitraum von ca. 8 Tagen. Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 stellen die Ergebnisse der Simulation des Nitrifikationsversuches mit der Berechnung des pH-Einflusses auf die Nitrifikation zum einen nach Thornton und Lessem (1978) und zum anderen nach Park *et al.* (2007) dar. Zur Bewertung der Modellergebnisse wurden zwei statistische Auswertungen mittels des Bestimmtheitsmaßes r^2 und mittels des Nash-Sutcliffe-Koeffizienten e durchgeführt (siehe Kapitel 5.3).

Bei einem pH-Wert von 5 liegen die Bestimmtheitsmaße von Ammonium, Nitrit und Nitrat bei 0. Dies lag an den über die Zeit konstanten Messwerten. Der Effizienzkoeffizient e nach Nash und Sutcliffe (Gleichung 5.12) ist negativ. Dies ist auf den sehr kleinen Zähler (Quadrat aus der Differenz zwischen den simulierten und gemessenen Werten) und den noch erheblich kleineren Nenner (die sehr geringe Varianz der gemessenen Daten) zurückzuführen, da die gemessenen Konzentrationen von Ammonium, Nitrit und Nitrat über die Zeit konstant geblieben sind. Somit ist das Verhältnis zwischen Zähler und Nenner sehr groß und liefert einen Wert größer als 1,0, der laut Formel für e von dem Wert 1,0 subtrahiert werden muss. Dies verursacht einen negativen Effizienzkoeffizienten. Aus den

hier genannten Gründen scheint der Effizienzkoeffizient e als Gütekriterium für die Simulation von Vorgängen, bei denen kaum Änderungen stattfinden, wenig geeignet.

Insgesamt wurde für die Versuche bei pH 5,3 bis 8,5 unter Anwendung der beiden Ansätze zur Berechnung des pH-Einflusses eine gut bis sehr gute lineare Korrelation und gute bis sehr gute Effizienzkoeffizienten für die Simulationsergebnisse erzielt. Insbesondere für die Bechergläser pH 6,5 bis 8,0 waren die Bestimmtheitsmaße und Effizienzkoeffizienten sehr gut ($r^2 > 0,92$ und $e > 0,70$). Dies zeigt eine sehr gute Nachbildung der Nitrifikation bei den genannten Bedingungen.

Beim pH 8,5 hat der Effizienzkoeffizient für Ammonium nach dem Ansatz von Park einen negativen Wert, da aufgrund der Desorption von Ammoniak im Experiment die Menge an Ammonium stärker abnimmt als bei alleiniger Umsetzung durch Nitrifikation. Da die Ammoniak-Desorption nicht simuliert wurde, wurde alles abgebaute Ammonium in Nitrit umgewandelt. Dadurch wurde im Modell mehr Nitrit bzw. mehr Nitrat als im Versuch gebildet. Dies verursacht den negativen Effizienzkoeffizient für Nitrat. Der Ansatz nach Thornton und Lessem kann mit seiner flexiblen Abhängigkeitsfunktion des pH-Wertes den Versuch bei pH 8 besser nachbilden als der von Park. Die Verteilung nach Park verläuft symmetrisch. Eine Änderung der Verteilung im oberen pH-Bereich ist mit der Änderung im unteren pH-Bereich verbunden. Den Versuchsdaten zufolge wurde Nitrit bei einem pH-Wert von 8,0 noch stark oxidiert, bei einem pH-Wert von 8,5 nur minimal. Daraus ist eine Hemmung der Nitritation bei einem pH-Wert von 8,5 ersichtlich, die mit dem Thornton und Lessem-Ansatz sehr gut nachgebildet werden kann.

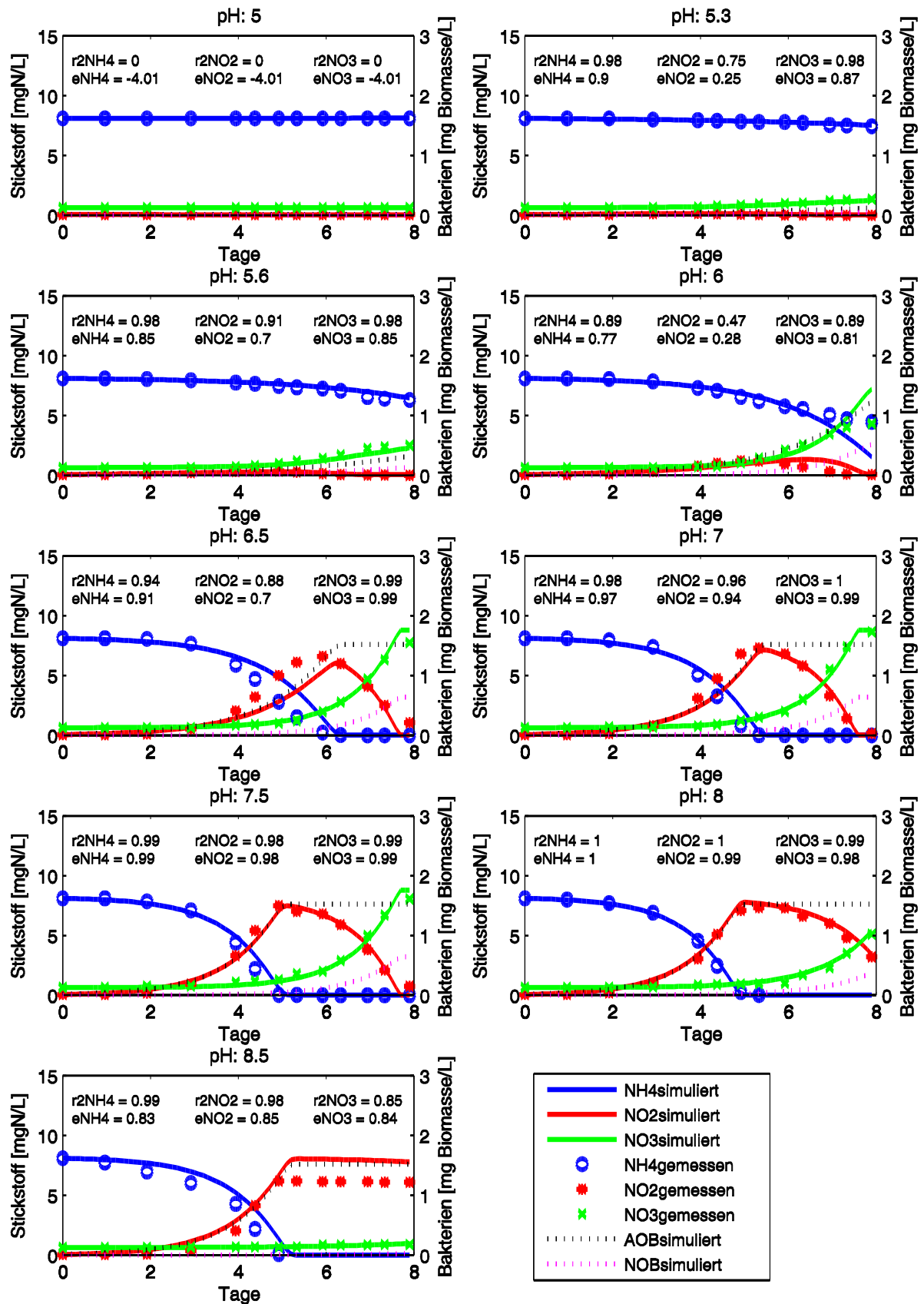


Abbildung 6.8: Ergebnisse der Versuchssimulation nach Thornton und Lessem (1978).

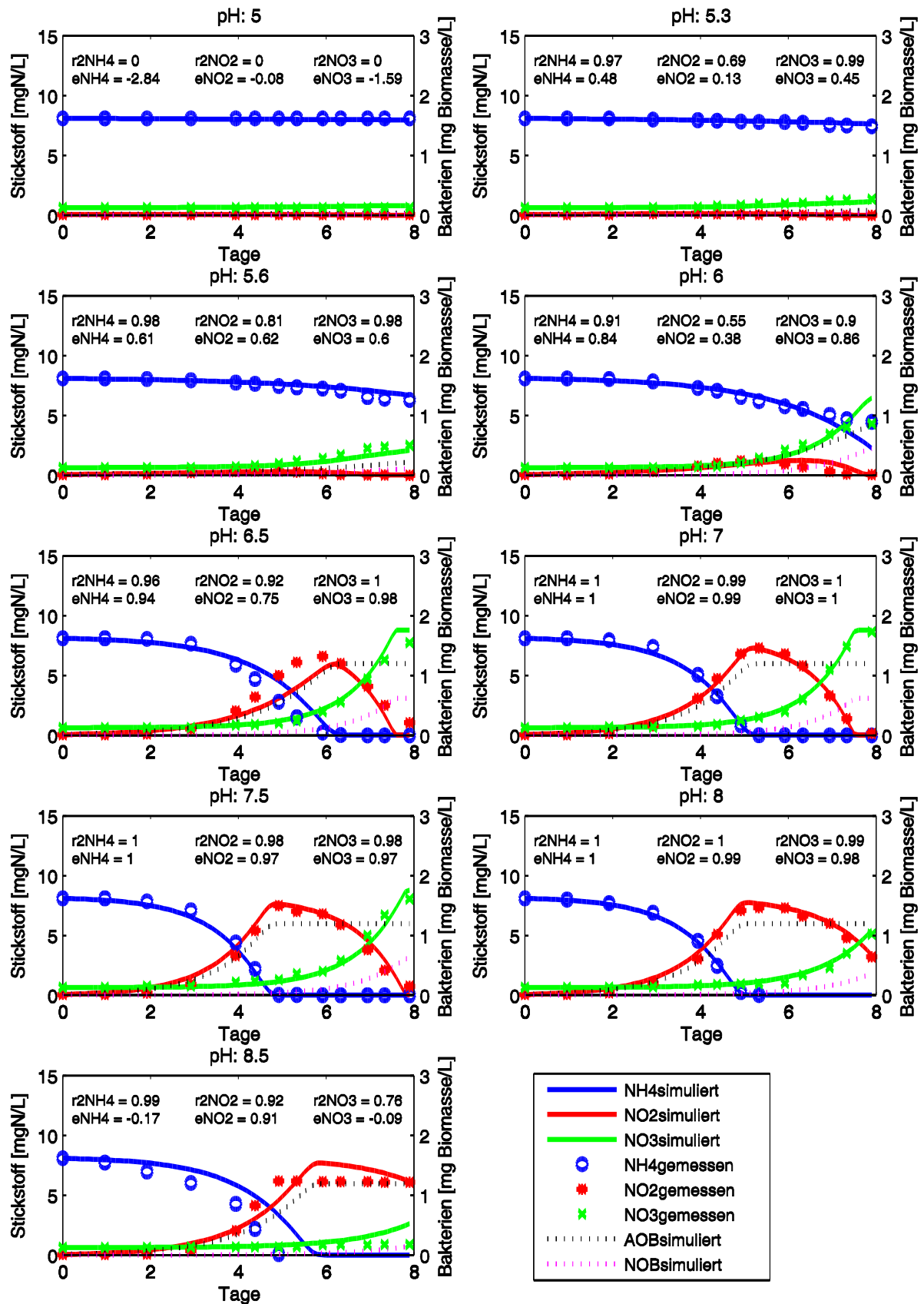


Abbildung 6.9: Ergebnisse der Versuchssimulation nach Park *et al.* (2007).

In der Tabelle 6.9 sind die Modellparameter, die durch die Kalibrierung angepasst wurden, zusammengestellt. Es sind die Wachstums- und Absterberaten, die unterschiedlichen pH-Werte und ihre entsprechenden Faktoren, die Halbsättigungskonstanten, die Effizienzfaktoren sowie die Startwerte der Bakterienkonzentrationen angegeben. Die Konzentration von NOB (NOB_0) am Anfang des Versuches bzw. im Fluss ist viel geringer als die von AOB (AOB_0). Wie im Kapitel 6.2 durch die Auswertung der Versuchsergebnisse abgeleitet, liegt das pH-Optimum für die AOB nach Thornton und Lessem bei einem pH-Wert von 7,5 und nach Park bei einem pH-Wert von 7,58 (Abbildung 6.10). Dies deutet auf eine gute Bestimmung der Modellparameter hin. Nach dem Ansatz von Park erfolgt die optimale Nitritoxidation bei einem pH-Wert von 6,64 für NOB. Das Optimum für die NOB nach Thornton und Lessem liegt in einem Bereich zwischen pH 5,6 und pH 7,0 (Abbildung 6.10). Die Wachstumsraten der AOB und der NOB beider Ansätze liegen bei $1,0 \text{ d}^{-1}$. Sie passen sehr gut zu den Wachstumsraten anderer Untersuchungen, die in der Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 aufgelistet sind. Die Halbsättigungskonstante für Ammonium liegt nach dem Ansatz von Thornton und Lessem bei $0,25 \text{ mgN/L}$ und nach dem Park-Ansatz bei $0,33 \text{ mgN/L}$. Somit liegen sie sehr nah aneinander. Die Halbsättigungskonstante für Nitrit liegt an der unteren Grenze und beträgt $0,058 \text{ mgN/L}$ für den Ansatz nach Thornton und Lessem und $0,05 \text{ mgN/L}$ für den Ansatz nach Park. Die Absterberate beider Bakterienarten entspricht einem sehr kleinen Wert von $0,05 \text{ d}^{-1}$ und liegt somit an der unteren Grenze.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium, Nitrit und Nitrat.

Parameter	Einheit	Thornton	Park	Parameter	Thornton	Park
AOB_0	mg Biomasse/L	0,016	0,016	NOB_0	0,0006	0,0005
$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{AOB}}$	-		7,584	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}$		6,639
w_{AOB}	-		3,472	w_{NOB}		5,795
pHAOB1	-	5,299		pHNOB1	5,061	
pHAOB2	-	6,129		pHNOB2	7,491	
pHAOB3	-	7,023		pHNOB3	8,183	
pHAOB4	-	8,506		pHNOB4	8,514	
kAOB1	-	0,300		kNOB1	0,656	
kAOB2	-	0,644		kNOB2	1,000	
kAOB3	-	1,000		kNOB3	0,786	
kAOB4	-	0,931		kNOB4	0,534	
$k_{\text{g,max}}^{\text{AOB}}$	d^{-1}	1,058	1,028	$k_{\text{g,max}}^{\text{NOB}}$	1,085	1,077
$k_{\text{d,max}}^{\text{AOB}}$	d^{-1}	0,051	0,05	$k_{\text{d,max}}^{\text{NOB}}$	0,050	0,050
$\emptyset_{\text{CN_AOB}}$	mg Biomasse /mgN	0,186	0,146	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	0,079	0,076
k_{sNH_4}	mgN/L	0,248	0,327	k_{sNO_2}	0,058	0,050

In der Abbildung 6.10 sind die simulierten Einflussfaktoren der pH-Werte für AOB (Abbildung 6.10a), NOB (Abbildung 6.10b) nach Park *et al.* (2007) und Thornton und Lessem (1978) und die relativen berechneten Einflussfaktoren, die aus den Versuchsdaten berechnet wurden, (siehe Abbildung 6.5b) aufgezeichnet. Insgesamt passen die simulierten Einflussfaktoren für AOB gut mit den berechneten zusammen. Während des Versuches war das Substrat Ammonium für die AOB nicht limitiert, da Ammonium vor dem Versuchsbeginn in die Wasserprobe gegeben wurde. Dahingegen wurde das Substrat Nitrit für die NOB unter entsprechenden passenden pH-Werten erst im Laufe des Versuches gebildet. Die NOB, unabhängig vom pH-Wert, waren am Anfang des Versuches durch die niedrige Substratverfügbarkeit bereits gehemmt. Mit der Zeit wurde im pH-Bereich 6,5 bis 8,5 genügend Nitrit durch die Ammoniumoxidation gebildet. Somit wurde die Hemmung der NOB durch die unzureichende Substratverfügbarkeit aufgehoben. Bei niedrigen pH-Werten, pH 5 bis pH 6, waren die AOB selbst gehemmt. Das Substrat Nitrit wurde nicht genug für ein optimales Wachstum der NOB gebildet. Eine Hemmung der NOB in diesem pH-Bereich durch unzureichende Substratverfügbarkeit ist somit vorhanden. Die berechneten pH-Einflussfaktoren für pH 5 bis pH 6 wurden durch die niedrigen Einflussfaktoren des Substrates überlagert und konnten nicht separat erfasst werden. Daraus folgt, dass die aus den Messungen berechneten Einflussfaktoren von pH 5,3 bis pH 6,0 für NOB geringer sind als die simulierten Faktoren.

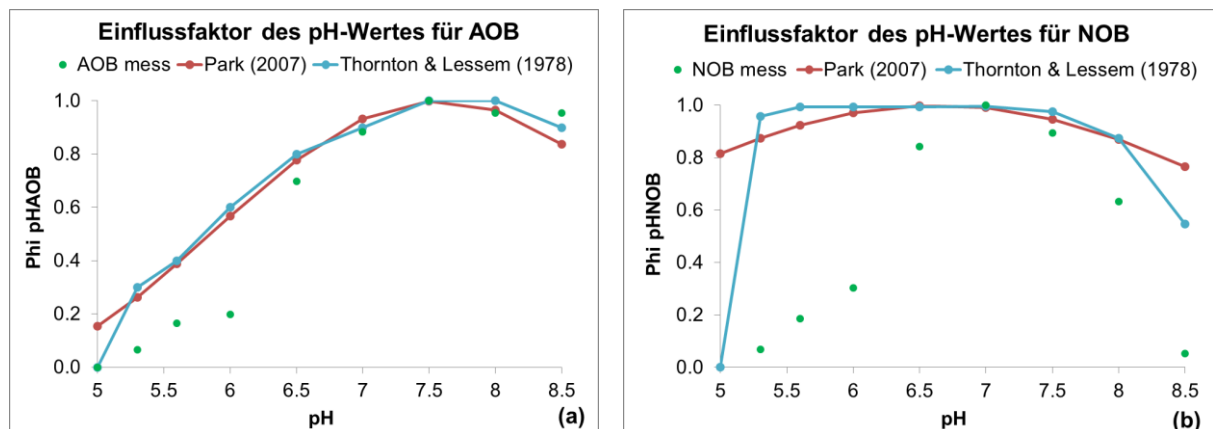


Abbildung 6.10: Einflussfaktoren der pH-Werte für AOB (a) und NOB (b) nach Park *et al.* (2007) und Thornton und Lessem (1978).

Nach dem Ansatz von Thornton und Lessem lag der pH-Einflussfaktor für NOB bei einem pH-Wert von 5,3 fast bei 1,0 (keine Limitation). Er ging zurück auf Null bei einem pH-Wert von 5. Bei demselben pH-Wert lag der pH-Einflussfaktor nach dem Ansatz von Park bei 0,8. Obwohl die Einflussfaktoren beider Ansätze bei einem pH-Wert von 5 unterschiedlich sind, sind die simulierten Ergebnisse beider Ansätze identisch. Der Einflussfaktor für NOB bei pH 5 kann zwischen 0 und 1 liegen, da hier nicht genügend Substrat Nitrit für die Oxidation vorhanden ist. Somit ist das Wachstum der NOB im Becherglas pH von 5 substratlimitiert. Die Nitritkonzentration am Anfang des Versuches lag bei 0,06 mgN/L und entsprach ca. 50% der Nitratationsleistung (Halbsättigungskonstante für Nitrit = 0,05 bis 0,058 mgN/L) (siehe Tabelle 6.9). Der Nitritgehalt ist während des Versuches aufgrund der AOB-Hemmung bei pH-Wert von 5 nicht gestiegen. Somit ist eine Hemmung der NOB durch eine unzureichende Substratverfügbarkeit bei pH 5 festzustellen.

Wie im Kapitel 6.2 schon erwähnt, ist eine Hemmung der Nitrifikation bei einem pH-Wert von 8,5 vorhanden. Für diesen pH-Wert lieferte der Ansatz von Thornton und Lessem einen pH-Einflussfaktor von 0,53. Dieser lag bei dem Ansatz von Park bei 0,76. Somit kann der Nitratgehalt mit dem Ansatz von Thornton und Lessem besser nachgebildet werden.

Der Substrat-Einflussfaktor für Ammonium aller Bechergläser lag in den ersten 4 Tagen über 0,97 (Abbildung 6.11 a), sodass kaum eine Hemmung bezüglich des Ammoniumgehaltes existierte, da noch genügend Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N-Konzentration} > \text{Halbsättigungskonstante}$) für das volle Wachstum vorhanden war. Die Nitritkonzentration am Anfang des Versuches betrug 0,06 mgN/L und entsprach in etwa der Halbsättigungskonstante für Nitrit. Der Einflussfaktor für Nitrit lag deshalb zu Versuchsbeginn bei etwas 0,5 (Abbildung 6.11 b). Mit der Zeit ist der Nitritgehalt durch die Ammoniumoxidation gestiegen, somit wurde ein maximaler Einflussfaktor erreicht. Nitrit wurde zu Nitrat oxidiert, wobei gleichzeitig das Wachstum der NOB zunahm. Für die Versuchsansätze bei pH 5,3, 5,6 und 6 nahm der Einflussfaktor für Nitrit dann ab, als der Verlust von Nitrit größer war als der Gewinn durch die Ammoniumoxidation (Abbildung 6.11 b).

Da die Halbsättigungskonstanten für Ammonium und Nitrat sehr klein sind, nahmen die Einflussfaktoren rapide ab, als sich die Konzentrationen von Ammonium und Nitrit dem Wert Null näherten. Dieses gilt für Ammonium bei den pH-Werten von 6,5 bis 8,5 und für Nitrit bei den pH-Werten von 6,5 bis 7,5. Am Ende des Versuches verblieb noch genügend Ammonium in den Bechergläsern mit pH-Werten von 5 bis 6 und Nitrit in den Bechergläsern pH 8 und 8,5 für das volle Wachstum (Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9), sodass die beiden Einflussfaktoren bei den angegebenen pH-Werten am Ende des Versuches noch dem maximalen Wert entsprachen.

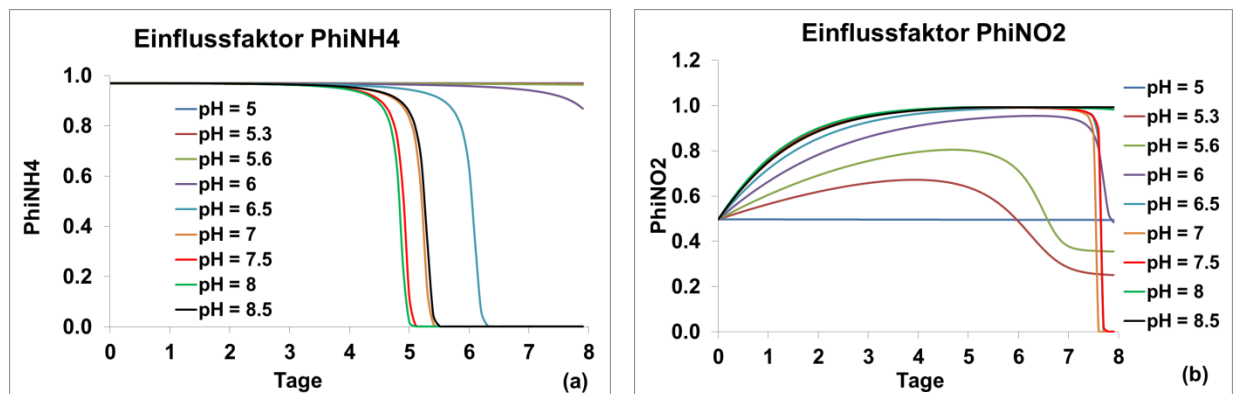


Abbildung 6.11: Einflussfaktoren für Ammonium und Nitrit während der Versuchsdauer nach Thornton und Lessem (1978).

6.5 Sensitivitätsanalyse

6.5.1 Sensitivitätsanalyse der Optimierung der Ammoniumssimulation

Tabelle 6.10 und Tabelle 6.11 fassen die oberen und unteren Grenzen und die Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium jeweils nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park *et al.* (2007) zusammen.

Tabelle 6.10: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium nach Thornton und Lessem (1978).

Nr,	Parameter	Einheit	Grenzen	Ergebnisse
1	AOB	mg Biomasse/L	0,004592 – 0,1974	0,016
2	pHAOB1	-	5,2 – 5,3	5,299
3	pHAOB2	-	5,5 – 6,5	6,129
4	pHAOB3	-	7 – 8	7,023
5	pHAOB4	-	8 – 9	8,506
6	kAOB1	-	0,1 – 0,3	0,300
7	kAOB2	-	0,3 – 0,7	0,644
8	kAOB3	-	0,9 – 1,0	1,000
9	kAOB4	-	0,6 – 0,9	0,931
10	$k_{g_max}^{AOB}$	d^{-1}	0,5 – 2,0	1,058
11	$k_{d_max}^{AOB}$	d^{-1}	0,05 – 0,40	0,051
12	\emptyset_{CN_AOB}	mg Biomasse /mgN	0,1 – 0,2	0,186
13	k_{sNH4}	mgN/L	0,14 – 5,00	0,248

Tabelle 6.11: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Ammonium nach Park *et al.* (2007).

Nr.	Parameter	Einheit	Grenzen	Ergebnisse
1	AOB	mg Biomasse/L	0,004592 – 0,1974	0,016
2	pH_{opt}^{AOB}	-	7 – 8	7,584
3	w_{AOB}	-	2 – 4	3,472
4	$k_{g_max}^{AOB}$	d^{-1}	0,5 – 2,0	1,028
5	$k_{d_max}^{AOB}$	d^{-1}	0,05 – 0,40	0,050
6	\emptyset_{CN_AOB}	mg Biomasse /mgN	0,1 – 0,2	0,146
7	k_{sNH4}	mgN/L	0,14 – 5,00	0,327

Für beide Ansätze konnten alle Parameter bis auf eine Aufnahme sehr gut bestimmt werden. Sie lagen im Bereich der angegebenen Parametergrenzen. Der Parameter „Absterberate k_{d_max} “ mit einem Wert von $0,05 \text{ d}^{-1}$ liegt an der unteren angegebenen Parametergrenze. Die Absterberate der nitrifizierenden Bakterien wird in vielen Gleichungen in der Literatur nicht berücksichtigt, da sie sehr klein ist. Für diesen Parameter wurde daher eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Durch die Sensitivitätsanalyse wird die Auswirkung von Parameterveränderung auf das Modellergebnis untersucht. Hierfür wurden mehrere Optimierungen erneut durchgeführt, in denen die untere Grenze der Absterberate (k_{d_max}) auf 0, 0,001 und 0,01 gesetzt wurden. Alle anderen Parametergrenzen entsprechen der Tabelle 6.10 und Tabelle 6.11 wurden beibehalten.

Tabelle 6.12 und Tabelle 6.13 zeigen die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse von DYSIN nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park *et al.* (2007) mit Änderung der unteren Grenze des Parameters k_{d_max} . Bei allen Optimierungen zeigt sich, dass für beide Ansätze die untere Grenze der Absterberate als besten Wert immer ausgegeben wurde. Die anderen optimierten Modellparameter für Ammonium haben sich bei Veränderungen der Absterberate kaum geändert. Es wird gefolgert, dass diese Parameter sehr gut bestimmt werden konnten. Insbesondere blieb das pH-Optimum jeweils nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park *et al.* (2007) konstant bei 7,5 und 7,58. Die beiden pH-Optima passen sehr gut zu den Versuchsergebnissen.

Die Fehlersumme (FS) (siehe Kapitel 6.4.2) der Ammonium-Optimierung nach Thornton und Lessem (1978) hat sich nur minimal geändert, wobei die beste Fehlersumme bei einer Absterberate nah zu Null erreicht wurde. Bei der Optimierung mit dem Ansatz von Park *et al.* (2007) blieb die Fehlersumme bei Veränderungen konstant.

Tabelle 6.12: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für AOB nach Thornton und Lessem (1978).

Nr.	Parameter	Untere Grenze des Parameters k_{d_max} für AOB			
		0	0,001	0,01	0,05
1	AOB	0,016	0,017	0,017	0,016
2	pHAOB1	5,299	5,300	5,300	5,299
3	pHAOB2	6,178	6,172	6,183	6,129
4	pHAOB3	7,025	7,033	7,015	7,023
5	pHAOB4	8,511	8,520	8,517	8,506
6	kAOB1	0,300	0,300	0,300	0,300
7	kAOB2	0,651	0,647	0,658	0,644
8	kAOB3	1,000	1,000	1,000	1,000
9	kAOB4	0,930	0,925	0,942	0,931
10	$k_{g_max}^{AOB}$	1,003	1,001	1,006	1,058
11	$k_{d_max}^{AOB}$	9,00E-04	0,001	0,010	0,051
12	\emptyset_{CN_AOB}	0,184	0,183	0,184	0,186
13	k_{sNH_4}	0,255	0,257	0,252	0,248
	Fehlersumme (FS)	2,240	2,249	2,248	2,275

Tabelle 6.13: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für AOB nach Park *et al.* (2007).

Nr.	Parameter	Untere Grenze des Parameters k_{d_max} für AOB			
		0	0,001	0,01	0,05
1	AOB	0,014	0,014	0,015	0,016
2	pH_{opt}^{AOB}	7,583	7,583	7,582	7,584
3	w_{AOB}	3,357	3,359	3,378	3,472
4	$k_{g_max}^{AOB}$	0,993	0,994	1,002	1,028
5	$k_{d_max}^{AOB}$	3,59E-10	0,001	0,010	0,050
6	\emptyset_{CN_AOB}	0,135	0,136	0,138	0,146
7	k_{sNH4}	0,395	0,394	0,386	0,327
	Fehlersumme (FS)	2,523	2,523	2,523	2,523

6.5.2 Sensitivitätsanalyse der Optimierung der Nitrit- und Nitratsimulation

Tabelle 6.14 und Tabelle 6.15 zeigen die oberen und unteren Grenzen und die Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Nitrit und Nitrat nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park *et al.* (2007). Auch hier konnten die Modellparameter für Nitrit und Nitrat bis auf die Absterberate und die Halbsättigungskonstante sehr gut bestimmt werden.

Tabelle 6.14: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Nitrit und Nitrat nach Thornton und Lessem (1978) und nach Park *et al.* (2007).

Nr.	Parameter	Einheit	Grenzen	Ergebnisse
1	NOB_0	mg Biomasse/L	0,0000752 – 0,0103	0,0006
2	pHNOB1	-	5,0 – 6,0	5,061
3	pHNOB2	-	6,5 – 7,5	7,491
4	pHNOB3	-	7,5 – 8,5	8,183
5	pHNOB4	-	8,5 – 9,0	8,514
6	kNOB1	-	0,6 - 0,8	0,656
7	kNOB2	-	0,9 - 1,0	1,000
8	kNOB3	d^{-1}	0,4 – 0,9	0,786
9	kNOB4	d^{-1}	0,3 – 0,6	0,534
10	$k_{g_max}^{NOB}$		0,1 – 2,0	1,085
11	$k_{d_max}^{NOB}$		0,05– 0,2	0,050
12	\emptyset_{CN_NOB}	mg Biomasse /mgN	0,03 – 0,09	0,079
13	k_{sNO2}	mgN/L	0,05 – 3,0	0,058

Tabelle 6.15: Obere und untere Grenzen und Ergebnisse der Parameteroptimierung der Simulation von Nitrit und Nitrat nach Park *et al.* (2007).

Nr,	Parameter	Einheit	Grenzen	Ergebnisse
1	NOB_0	mg Biomasse/L	0,0000752 – 0,0103	0,0005
2	pH ^{NOB} _{opt}	-	6,5 – 7,5	6,639
3	w _{NOB}	-	2 - 8	5,795
4	k _{g_max} ^{NOB}	d ⁻¹	0,1 – 2,0	1,077
5	k _{d_max} ^{NOB}	d ⁻¹	0,05 – 0,20	0,050
6	Ø _{CN_NOB}	mg Biomasse /mgN	0,03 – 0,09	0,076
7	k _{sNO2}	mgN/L	0,05 – 3,00	0,050

Die Absterberate und die Halbsättigungskonstante liegen an der unteren Grenze der angegebenen Grenzbereiche, insbesondere bei dem Park-Ansatz. Daher wurde für die beiden Modellparameter jeweils eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

Tabelle 6.16: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für NOB nach Thornton und Lessem (1978).

Nr.	Parameter	Untere Grenze des Parameters k _{d_max} für NOB			
		0,00	0,001	0,01	0,05
1	NOB	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006
2	pHNOB1	5,000	5,008	5,010	5,061
3	pHNOB2	7,355	6,803	7,499	7,491
4	pHNOB3	8,169	8,158	8,180	8,183
5	pHNOB4	8,518	8,506	8,513	8,514
6	kNOB1	0,651	0,675	0,669	0,656
7	kNOB2	1,000	1,000	1,000	1,000
8	kNOB3	0,782	0,788	0,778	0,786
9	kNOB4	0,511	0,520	0,519	0,534
10	k _{g_max} ^{NOB}	1,040	1,040	1,048	1,085
11	k _{d_max} ^{NOB}	1,65E-15	0,001	0,010	0,050
12	Ø _{CN_NOB}	0,078	0,077	0,077	0,079
13	k _{sNO2}	0,061	0,061	0,060	0,058
	Fehlersumme (FS)	5,360	5,411	5,370	5,400

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse mit Veränderungen der Absterberate sind in der Tabelle 6.16 und Tabelle 6.17 wiedergegeben. Auch hier haben sich die Modellparameter bis auf die Absterberate kaum geändert. Dies deutet auf eine sehr gute Bestimmung dieser Modellparameter hin. Ähnlich wie bei der Sensitivitätsanalyse der Ammoniumoptimierung wurde für den Ansatz nach Thornton und Lessem (1978) die untere Grenze der Absterberate als bester Wert immer ausgegeben. Die Fehlersummen haben sich nur minimal geändert. Die Absterberate nach Park *et al.* (2007) blieb konstant bei $0,05 \text{ d}^{-1}$ bei allen Veränderungen.

Tabelle 6.17: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{d_max} für NOB nach Park *et al.* (2007).

Nr.	Parameter	Untere Grenze des Parameters k_{d_max} für NOB			
		0,00	0,001	0,01	0,05
1	NOB	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005
2	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}$	6,652	6,652	6,649	6,639
3	w_{NOB}	5,610	5,614	5,647	5,795
4	$k_{g_max}^{\text{NOB}}$	1,024	1,026	1,034	1,077
5	$k_{d_max}^{\text{NOB}}$	1,05E-11	0,001	0,010	0,050
6	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	0,084	0,079	0,082	0,076
7	k_{SNO_2}	0,050	0,050	0,050	0,050
	Fehlersumme (FS)	6,322	6,322	6,320	6,308

Tabelle 6.18: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter k_{SNO_2} für NOB nach Thornton und Lessem (1978).

Nr.	Parameter	Untere Grenze des Parameters k_{SNO_2} für NOB	
		0,05	0,00
1	NOB	0,0006	0,0006
2	pHNOB1	5,061	5,034
3	pHNOB2	7,491	7,481
4	pHNOB3	8,183	8,183
5	pHNOB4	8,514	8,514
6	k_{NOB1}	0,656	0,591
7	k_{NOB2}	1,000	1,000
8	k_{NOB3}	0,786	0,786
9	k_{NOB4}	0,534	0,534
10	$k_{g_max}^{\text{NOB}}$	1,085	1,085
11	$k_{d_max}^{\text{NOB}}$	0,050	0,050
12	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	0,079	0,079
13	k_{SNO_2}	0,058	0,058
	Fehlersumme (FS)	5,400	5,400

Bei der zweiten Sensitivitätsanalyse der Optimierung von Nitrit- und Nitratsimulation wurde die Halbsättigungskonstante für Nitrit auf Null reduziert. Wie bei der ursprünglichen Parameterschätzung liegt die untere Grenze der Absterberate bei $0,05 \text{ d}^{-1}$. Die

Tabelle 6.18 enthält die Ergebnisse dieser Analyse nach Thornton und Lessem (1978). Es ist zu erkennen, dass alle Modellparameter, auch die Halbsättigungskonstante für Nitrit, beibehalten wurden. Dies zeigt eine sehr gute Bestimmung der Modellparameter.

Beim Ansatz von Park *et al.* (2007) ging die Halbsättigungskonstante auf $0,014 \text{ mgN/L}$ zurück. Die Anfangskonzentration von NOB, der optimale pH-Wert der Nitritoxidation, die Variationsbreite des pH-Wertes für NOB sowie die Wachstumsrate für NOB haben sich nur geringfügig geändert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6.19 dargestellt. Die geringfügige Änderung des optimalen pH-Wertes und der Variationsbreite der Nitritoxidation beeinflussen kaum die Einflussfaktoren des pH-Wertes für NOB (siehe Abbildung 6.12).

Tabelle 6.19: Sensitivitätsanalyse von DYSIN bei Änderung der unteren Grenze des Parameter $k_{s\text{NO}_2}$ für NOB nach Park *et al.* (2007).

Nr.	Parameter	Untere Grenze des Parameters $k_{s\text{NO}_2}$ für NOB	
		0,05	0,00
1	NOB	0,0005	0,0003
2	$\text{pH}_{\text{opt}}^{\text{NOB}}$	6,639	6,815
3	w_{NOB}	5,795	5,389
4	$k_{g_{\text{max}}}^{\text{NOB}}$	1,077	1,109
5	$k_{d_{\text{max}}}^{\text{NOB}}$	0,050	0,051
6	$\emptyset_{\text{CN_NOB}}$	0,076	0,077
7	$k_{s\text{NO}_2}$	0,050	0,014
	Fehlersumme (FS)	6,308	6,156

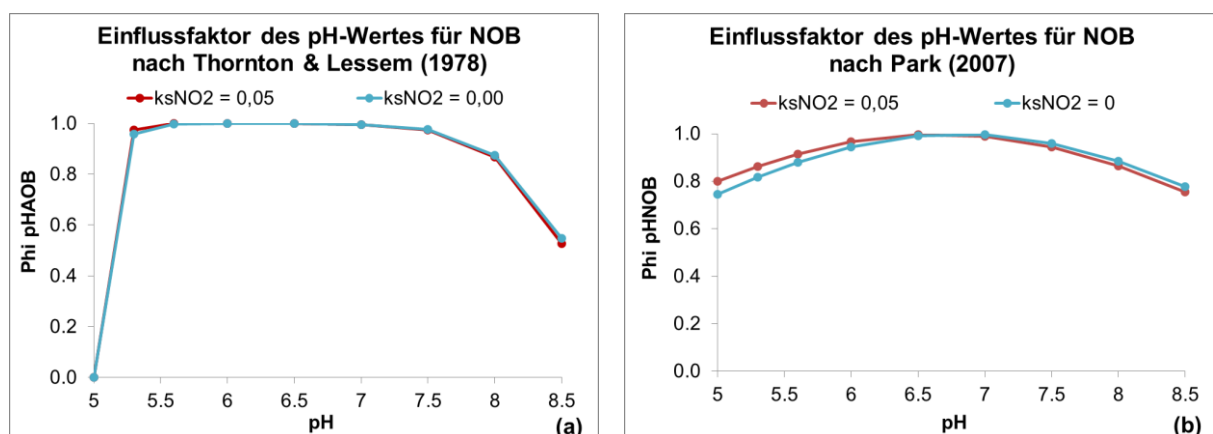


Abbildung 6.12: Einflussfaktoren des pH-Wertes für NOB nach Thornton und Lessem (1978) und Park *et al.* (2007).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Modellparameter bei der Parameteroptimierung sehr gut bestimmt wurden. Dies wurde durch die Sensitivitätsanalyse bestätigt.

7 Einbindung von DYSIN in das Gewässergütemodell CE-QUAL-W2 zur detaillierten Nachbildung der Nitrifikation

Eine Beschreibung des Modells CE-QUAL-W2 befindet sich im Kapitel 5.1. Die bislang vorhandenen Prozessbeschreibungen der Nitrifikation sind in der Abbildung 7.1 dargestellt. Das Modell CE-QUAL-W2 unterteilt die Ammoniumoxidation und die Nitritoxidation nicht. Nitrit und Nitrat werden als ein zusammengefasster Parameter betrachtet. Es sind nur 2 Parameter, die die Nitrifikation beeinflussen, nämlich der Sauerstoff und die Wassertemperatur, implementiert. Der Einfluss der Wassertemperatur und des Sauerstoffs verläuft nach dem Ansatz von Thornton und Lessem (1978) und dem Ansatz von Michaelis-Menten (Monod). Der Einfluss des pH-Wertes und der Substratverfügbarkeit werden nicht nur im CE-QUAL-W2, sondern auch in anderen Modellen (siehe Tabelle 3.6) nicht betrachtet.

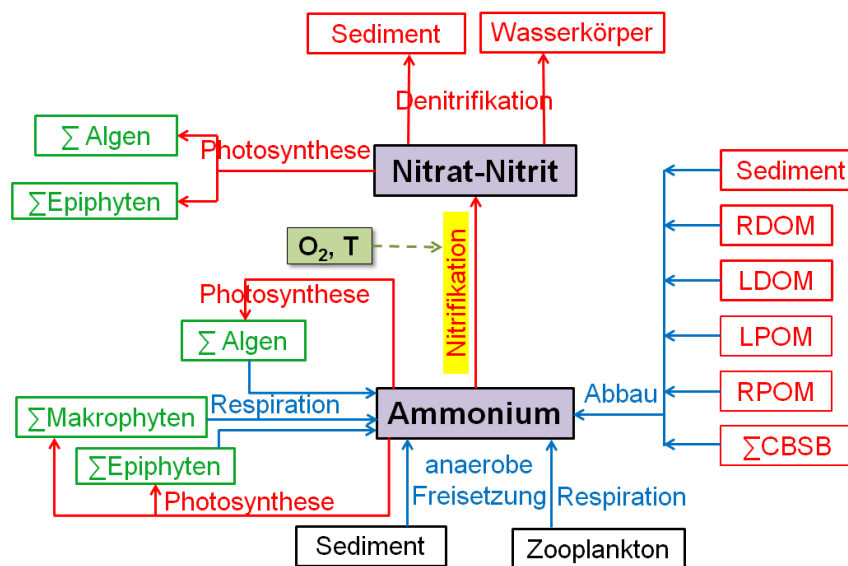


Abbildung 7.1: vorhandenes Kompartimentschema von Ammonium und Nitrat/Nitrit im originalen Modell CE-QUAL-W2.

Nachdem im Kapitel 6.3 die Eignung des neuen Nitrifikationsmodells DYSIN zur Simulation der Nitrifikation mit Berücksichtigung des Einflusses des pH-Wertes und der Substratverfügbarkeit erfolgreich nachgewiesen wurden, wurde DYSIN in das vorhandene Gewässergütemodell CE-QUAL-W2 implementiert. Abbildung 7.2 stellt das weiterentwickelte Kompartimentschema zur Simulation von Ammonium und Nitrat/Nitrit im Gewässer dar. Die in der hellblauen Box dargestellten Komponenten sind in CE-QUAL-W2 neu implementiert. Die nitrifizierenden Bakterien, d.h. die Ammoniumoxidierer und Nitritoxidierer, werden im Modell neu eingeführt, um die Nitrifikation besser zu quantifizieren. Ammonium, Nitrit und Nitrat werden getrennt simuliert. Die Abhängigkeiten der Nitritation und Nitratation von dem pH-Wert und den Substraten (N) werden berücksichtigt. Die Eignung dieser Gleichungen wurde anhand der Nachbildung der Ergebnisse des selbst durchgeführten Versuchs nachgewiesen (Kapitel 6).

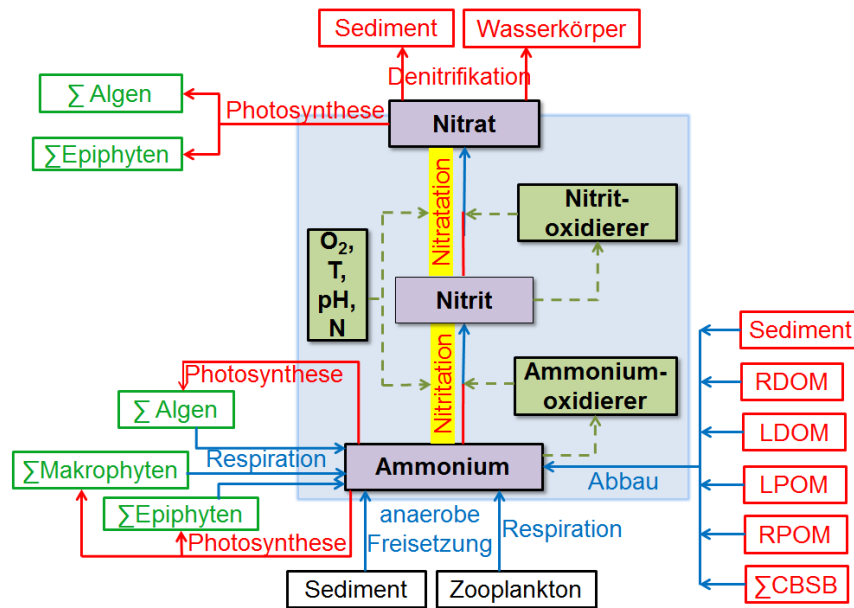


Abbildung 7.2: Weiterentwickeltes Kompartimentschema von Ammonium und von Nitrat/Nitrit im Gewässer.

Insgesamt stehen 42 FORTRAN-Codedateien zum Aufbau des CE-QUAL-W2 zur Verfügung. 28 neue Konstanten (z.B. die Raten) zur Berechnung des Einflusses der pH-Werte und der Substratverfügbarkeit und 8 neue Variablen (AOB, NOB und Einflussfaktoren) mussten neu definiert werden. Dies erfolgte in der Datei „input_par.F90“. In der Datei „init.F90“ werden die Variablen initiiert und die Raten von Tag auf Sekunde umrechnet. Dies gilt auch für die neuen Variablen und die neuen Raten. Die Inputdatei „w2_con.npt“ ist die Hauptkontrolldatei des Modelles. Sie verwaltet die Angaben der Inputdateien, der Konstanten sowie den Aufbau des Modelles. Das Lesen dieser Datei wird von der Datei „w2modules_par.F90“ gesteuert. Sowohl die Kontrolldatei „w2_con.npt“ als auch die FORTRAN-Datei „w2modules_par.F90“ mussten bei der Weiterentwicklung des Modelles in Bezug auf die Nitrifikation erweitert werden.

Die Datei „wqconstituents_par.f90“ steuert die Folge der Berechnungen des Modelles. Im originalen Modell wurden der anorganische Kohlenstoff und der pH-Wert berechnet, nachdem alle anderen Parameter berechnet wurden. Zur Simulation des pH-Wertes müssen die gesamten gelösten Substanzen (TDS), der gesamte anorganische Kohlenstoff und die Alkalinität (in mgCaCO₃/L) angegeben werden. Das Modell rechnet dann aus den 3 Angaben den pH-Wert. Da der pH-Wert für die Berechnung der AOB und NOB notwendig ist, wurde die Berechnungsfolge geändert. Die Berechnung des anorganischen Kohlenstoffs und des pH-Wertes wird vor der Berechnung der Nitrifikation aufgerufen. AOB, Ammonium, NOB, Nitrit und Nitrat werden danach nacheinander gerechnet.

Drei neue Module zur Simulation der Variablen AOB, NOB und NO₂⁻ wurden in die Datei „water-quality.F90“ eingebaut und entsprechen den Gleichungen 7.1 bis 7.3.

$$S_{AOB} = \underbrace{K_{g,max}^{AOB} Y_{TNH_4} Y_{DO1} Y_{NH_4} Y_{pH}^{AOB} \Phi_{AOB}}_{\text{Wachstum}} - \underbrace{K_d^{AOB} \Phi_{AOB}}_{\text{Sterben}} \quad 7.1$$

$$S_{NOB} = \underbrace{K_{g_max}^{NOB} \gamma_{T_{NH_4}} \gamma_{DO1} \gamma_{NO2} \gamma_{pH}^{NOB} \Phi_{NOB}}_{\text{Wachstum}} - \underbrace{K_d^{NOB} \Phi_{NOB}}_{\text{Sterben}} \quad 7.2$$

$$S_{NO2} = \frac{S_{AOB}}{\emptyset CN_AOB} - \frac{S_{NOB}}{\emptyset CN_NOB} \quad 7.3$$

mit:

$K_{g_max}^{AOB}$ und $K_{g_max}^{NOB}$: Maximale Wachstumsraten der AOB und NOB

$\gamma_{T_{NH_4}}$: Einflussfaktoren der Wassertemperatur auf AOB und NOB

γ_{pH}^{AOB} und γ_{pH}^{NOB} : Einflussfaktoren des pH-Wertes auf AOB und NOB

γ_{NH_4} : Einflussfaktoren des Ammoniums auf AOB

γ_{NO2} : Einflussfaktoren des Nitrits auf NOB

Φ_{AOB} und Φ_{NOB} : Konzentrationen der AOB und NOB

K_d^{AOB} und K_d^{NOB} : Absterberaten der AOB und NOB

Die Berechnung der Einflussfaktoren des pH-Wertes nach Park *et al.* (2007) und nach Thornton und Lessem (1978) sowie der Substratverfügbarkeit wurde in die FORTRAN-Datei „water-quality.f90“ neu eingebaut. Die Auswahl der Berechnungsmethode erfolgt in der Kontrolldatei „w2_con.npt“, die für das neue Modell ebenfalls geändert wurde.

Die Berechnung von Ammonium und Nitrat nach der Gleichung 5.5 und Gleichung 5.6 im Kapitel 5.1 wurde wie folgt geändert (neue Terme in roter Farbe):

$$S_{NH_4} = \underbrace{\sum K_{ar} \delta_{Na} \Phi_a}_{\text{Algenrespiration}} - \underbrace{\sum K_{ag} \delta_{Na} \Phi_a P_{NH_4}}_{\text{Algenwachstum}} + \underbrace{\sum K_{er} \delta_{Ne} \Phi_e}_{\text{Epiphytonrespiration}} - \underbrace{\sum K_{eg} \delta_{Ne} \Phi_e P_{NH_4}}_{\text{Epiphytonwachstum}} \quad 7.4$$

$$+ \underbrace{K_{LDOM} \delta_{NOM} \gamma_{T_OM} \gamma_{DO3} \Phi_{LDOM}}_{\text{leicht abbaubarer DOM}} + \underbrace{K_{RDOM} \delta_{NOM} \gamma_{T_OM} \gamma_{DO3} \Phi_{RDOM}}_{\text{schwer abbaubarer DOM}}$$

$$+ \underbrace{K_{LPOM} \delta_{NOM} \gamma_{T_OM} \gamma_{DO3} \Phi_{LPOM}}_{\text{leicht abbaubarer POM}} + \underbrace{K_{RPOM} \delta_{NOM} \gamma_{T_OM} \gamma_{DO3} \Phi_{RPOM}}_{\text{schwer abbaubarer POM}}$$

$$+ \underbrace{K_{sed} \delta_{NOM} \gamma_{T_SOD} \gamma_{DO3} \Phi_{sed}}_{\text{1-Ordnung Sedimentfreisetzung}} + \underbrace{SOD_{NH_4} \gamma_{DO2} \frac{A_{Sed}}{V}}_{\text{0-Ordnung Sedimentfreisetzung}}$$

$$+ \underbrace{\sum K_{CBOD} R_{CBOD} \delta_{N-CBOD} \Theta^{T-20} \gamma_{DO3} \Phi_{CBOD}}_{\text{CBOD Abbau}} - \underbrace{\frac{S_{AOB}}{\emptyset CN_AOB}}_{\text{Nitrifikation}}$$

$$+ \underbrace{\sum (K_{mr} - (1 - f_{nsed}) K_{mg}) \delta_{Nm} \Phi_{macro}}_{\text{Nettomakrophytenwachstum}} + \underbrace{\sum K_{Zr} \delta_{Nz} \Phi_{zoo}}_{\text{Zooplanktonrespiration}}$$

$$S_{NO_3} = \underbrace{\frac{S_{NOB}}{\emptyset CN_NOB}}_{\text{Nitrifikation}} - \underbrace{\frac{K_{NO_x} \gamma_{NO_x} \gamma_{DO2} \Phi_{NO_x}}{\text{Detrifikation Wassersäule}}}_{\text{Detrifikation Wassersäule}} - \underbrace{\omega_{NO_x} \frac{\partial \Phi_{NO_x}}{\partial z}}_{\text{Sedimentdenitrifikation}} - \underbrace{\sum K_{ag} \delta_{Na} \Phi_a (1 - P_{NH_4})}_{\text{Algenwachstum}} - \underbrace{\sum K_{eg} \delta_{Ne} \Phi_e (1 - P_{NH_4})}_{\text{Epiphytenwachstum}} \quad 7.5$$

mit:

$\emptyset CN_AOB$: Effizienzfaktor für Ammoniumoxidierer

$\emptyset CN_NOB$: Effizienzfaktor für Nitritoxidierer

Insgesamt wurden 10 FORTRAN-Dateien geändert bzw. umgeschrieben. Nachdem die FORTRAN-Codedateien geändert wurden, wurde der Code erneut mit dem Programm „Microsoft Visual Studio 2010“ kompiliert. Die Laufzeit für das neue Modell wurde bei der Anwendung auf den Tay Ninh Fluss fünffach erhöht.

8 Anwendung des erweiterten Gewässergütemodells CE-QUAL-W2 und Diskussion der Ergebnisse

8.1 Simulation des gegenwärtigen Zustandes des Tay Ninh Flusses im Hinblick auf die Nitrifikation

Für die Simulation anderer Substanzen im Gewässer wurden die Modellparameter vom originalen Modell in das erweiterte (neue) CE-QUAL-W2-Modell übertragen. Nur die Modellparameter der Simulation von Ammonium und Nitrat wurden geändert. Die im Kapitel 6.4 anhand des Nitrifikationsversuchs ermittelten Kenngrößen wurden im neuen CE-QUAL-W2 angegeben. Diese Werte sind in der Tabelle 6.9 aufgelistet. Die minimale und maximale Temperatur für die Nitrifikation und die dazugehörenden definierten Anteile der maximalen Raten wurden in der Kalibrierung mit dem originalen Modell angepasst (siehe Kapitel 5.4.5) und in das neue Modell übernommen. Dies gilt auch für die Halbsättigungskonstante für den Sauerstoff. Sie liegt bei 0,5 mg/L. Die Einflussfaktoren für die Wassertemperatur und den Sauerstoff sind in der Abbildung 8.1 zu sehen. Das CE-QUAL-W2-Modell benutzt nur den steigenden Temperaturmultiplikator des Ansatzes von Thornton und Lessem (1978) zur Berechnung des Temperatureinflusses (siehe Gleichung 3.4). Damit wird ab einer bestimmten Wassertemperatur, bei der der Einflussfaktor den maximalen Wert erreicht, die Nitrifikation bezüglich des Temperatureinflusses nicht mehr gehemmt. Nach Hellinga *et al.* (1999), Grunditz und Dalhammar (2001), Bae *et al.* (2002) haben die Nitrifikanten einen optimalen Temperaturbereich zwischen 30°C und 40°C. Diese Annahme im CE-QUAL-W2-Modell ist für den Tay Ninh Fluss gut geeignet, da die Wassertemperatur des Flusses nie über 34°C steigt.

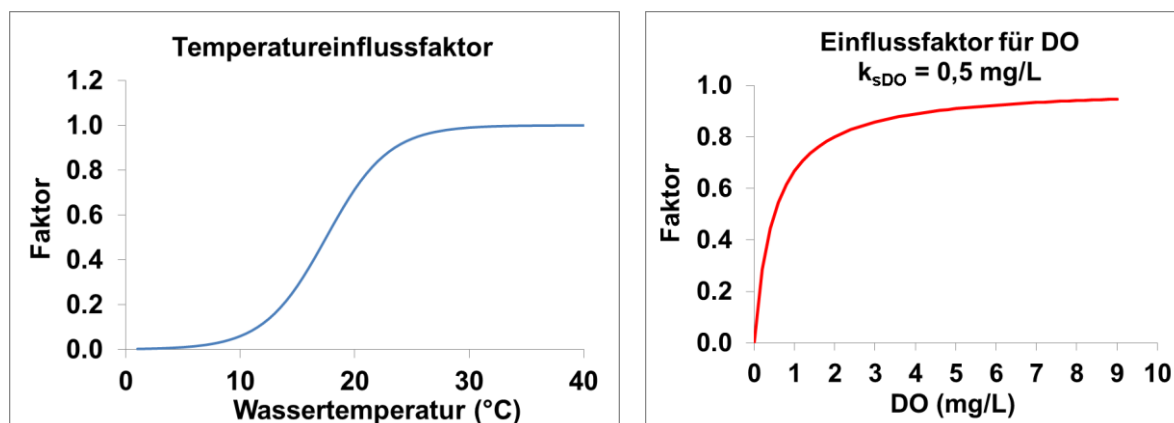


Abbildung 8.1: Temperatureinflussfaktor ($T_{\min} = 5$; Anteil des Abbau bei $T_{\min} = 0,1$; $T_{\max} = 30$; Anteil des Abbau bei $T_{\max} = 0,99$) und Sauerstoffeinflussfaktor ($k_{sDO} = 0,5$ mg/L).

Die Startwerte der Konzentrationen AOB und NOB im Fluss wurden jeweils mit 0,016 und 0,0005 mg Biomasse/L angesetzt. Die beiden Werte entsprechen der Anfangskonzentration der AOB und NOB in der Wasserprobe der Station Cau Gio vor dem Versuch. Da die dynamische Konzentration der beiden Bakterienarten in den Zuflüssen über die Untersuchungszeit nicht bekannt war, wurden die Konzentrationen der AOB und NOB der Station Cau Gio als Randbedingung für die Bakterienkonzentration aller Zuflüsse angenommen. Der Nitritgehalt der Zuflüsse wurde im

Simulationszeitraum nicht gemessen. Deshalb wurde das Einlesen des Nitritgehaltes bei den Randbedingungen ausgeschaltet.

Der pH-Wert im Gewässer wird mit Hilfe der Wassertemperatur, des TDS oder der Salinität, der Alkalinität und der Gesamtkonzentration an anorganischem Kohlenstoff berechnet, wobei die beiden letzten Parameter im Untersuchungszeitraum nicht gemessen wurden. Diese sind wiederum sehr wichtig für die Berechnung des pH-Wertes. Der pH-Wert dient als Randbedingung für die Modellierung von Ammonium, Nitrit und Nitrat. Deswegen wurden die Alkalinität und die Gesamtkonzentration an anorganischem Kohlenstoff fiktiv angenommen und angepasst, damit der simulierte pH-Wert zu dem gemessenen passt. Dieses Vorgehen ist am Ziel der Arbeit ausgerichtet, nämlich der Verbesserung der Simulation von Ammonium, Nitrit und Nitrat, und weniger der Simulation des pH-Wertes.

Die Abbildung 8.2 und Abbildung 8.3 stellen die Simulationsergebnisse von Ammonium und Nitrat mit dem neuen CE-QUAL-W2 dar. In jeder Abbildung und für jede Station wurden drei Ergebnisse der Simulation gegenübergestellt und miteinander verglichen:

- Die Simulation des Ammoniums und Nitrats mit dem neuen Modell; der pH-Einfluss wird mit dem Ansatz vom Park (in Rot) berechnet.
- Die Simulation des Ammoniums und Nitrats mit dem neuen Modell; der pH-Einfluss wird mit dem Ansatz vom Thornton und Lessern (in Schwarz) berechnet. Da diese Ergebnisse identisch sind mit den Ergebnissen nach Park, ist die schwarze Linie in den Abbildungen kaum erkennbar.
- Die Simulation des Ammoniums und Nitrats mit dem originalen Modell (in Blau). Das originale Modell berücksichtigt den pH-Einfluss nicht und ist unabhängig von den Bakteriengruppen sowie der Bakterienkonzentration. Die durch den Nitrifikationsversuch ermittelte Ammoniumoxiderationsrate ($1,03 \text{ d}^{-1}$) wurde im Modell eingegeben. Die anderen Konstanten in der Tabelle 6.9 wurden in der Simulation mit dem originalen Modell nicht benötigt.

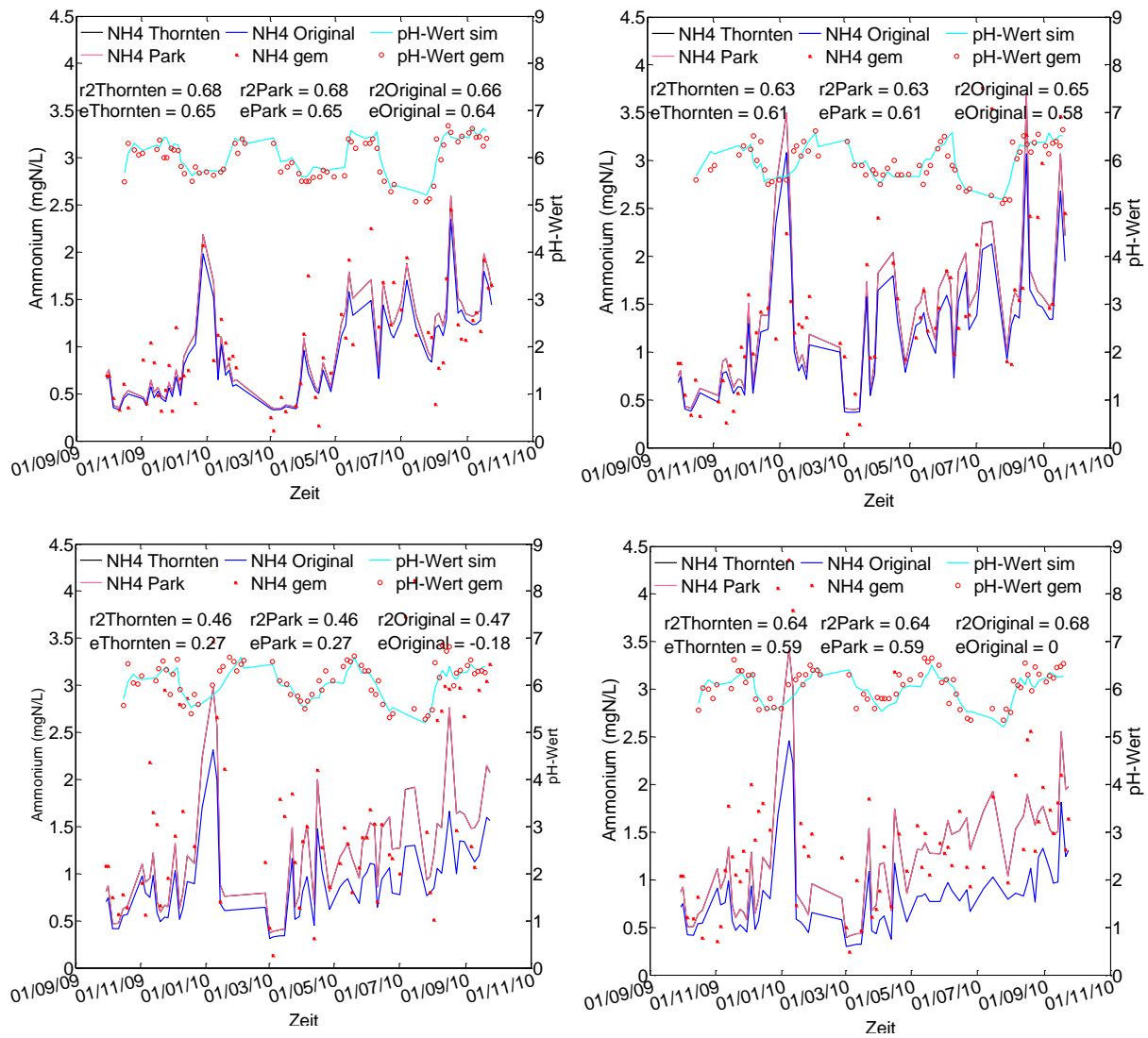


Abbildung 8.2: Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen und alten Modell.

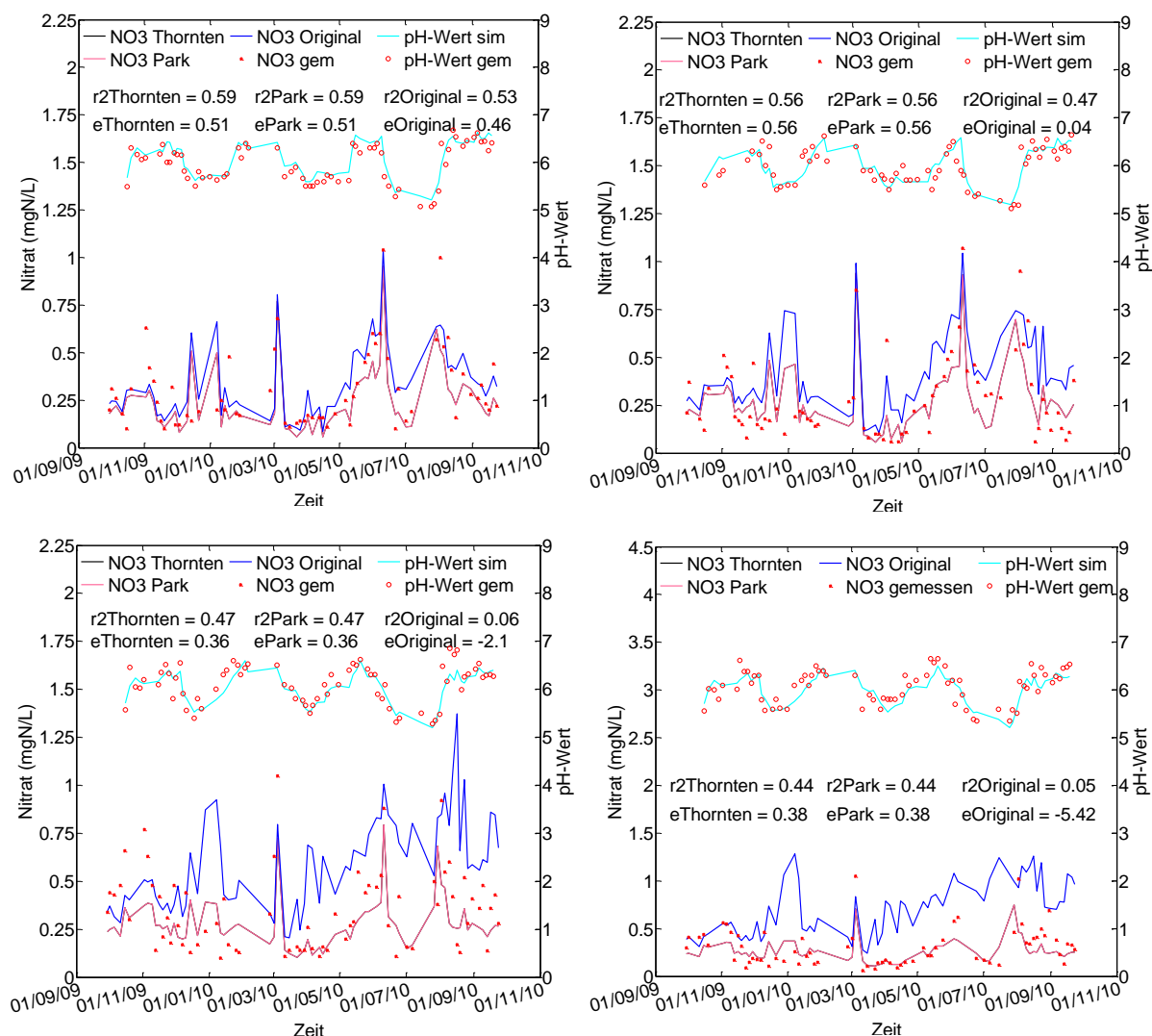


Abbildung 8.3: Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.

Aus den Abbildung 8.2 und Abbildung 8.3 ist ersichtlich, dass der Ansatz von Thornton und Lessem und der Ansatz von Park identische Ergebnisse liefern. Die schwarzen Linien sind kaum zu sehen.

In der Tabelle 8.1 ist die Modellgüte des neuen Modells mit Nutzung des Ansatzes von Thornton und Lessem und Park der Modellgüte aus der Anwendung mit dem originalen Modell gegenübergestellt. Für alle Anwendungen wurde eine Ammoniumoxidationsrate ca. $1,0 \text{ d}^{-1}$ angesetzt. Die Simulation des Ammoniums und des Nitrats mit dem neuen Modell liefert deutlich bessere Ergebnisse als mit dem originalen Modell, wenn die tatsächlichen örtlich vorliegenden Raten bzw. Konstanten für das Modell angesetzt wurden. Diese wurde anhand des beschriebenen Versuchs vor Ort bestimmt (siehe Kapitel 6). Mit dem originalen Modell wurde mehr Ammonium abgebaut, dadurch entsteht mehr Nitrat als die gemessenen Werte (Abbildung 8.3).

Tabelle 8.1: Modellgüte des neuen Modells mit dem Ansatz von Thornton und Lessem und mit dem Ansatz von Park zur Simulation des pH-Einflusses, verglichen mit dem originalen Modell ($k=1,03\text{d}^{-1}$).

Parameter	Modellgüte	Neues Modell/ Thornton und Lessem ($K_{g,\max}^{\text{AOB}} = 1,06\text{ d}^{-1}$, $K_{g,\max}^{\text{NOB}} = 1,09\text{ d}^{-1}$)	Neues Modell/Park ($K_{g,\max}^{\text{AOB}} = 1,03\text{ d}^{-1}$, $K_{g,\max}^{\text{NOB}} = 1,08\text{ d}^{-1}$)	Originales Modell ($k\text{NH}_4 = 1,03\text{ d}^{-1}$)
Ammonium	r^2	0,46 – 0,68	0,46 – 0,68	0,47 – 0,68
	e	0,27 – 0,65	0,27 – 0,65	-0,18 – 0,64
Nitrat	r^2	0,44 – 0,59	0,44 – 0,59	0,05 – 0,53
	e	0,36 - 0,56	0,36 - 0,56	-5,42 – 0,46

Der Bestimmtheitsmaß r^2 für Ammonium im neuen Modell ist identisch mit demjenigen des originalen Modells. Dagegen weichen die Effizienzkoeffizienten e aus dem originalen Modell von den Werten des neuen Modells stark ab. Mit dem neuen Modell wurden bessere Effizienzkoeffizienten für Ammonium erreicht. Im Gegensatz zum Bestimmtheitsmaß, das nur den Verlauf der Kurven bewertet, berücksichtigt der Effizienzkoeffizient auch Volumenfehler. Somit hat das neue CE-QUAL-W2-Modell durch eine Einbindung von DYSIN eine deutlich höhere Aussagekraft als seine vorherige Version. Der simulierte pH-Wert passt sehr gut zu den gemessenen Werten und liegt im Bereich zwischen 5,5 und 6,5. Der pH-Einflussfaktor der Ammoniumoxidation liegt zwischen 0,14 und 0,80 und der pH-Einflussfaktor der Nitritoxidation liegt bei nahezu 1,0 (Abbildung 6.10). Aus dem Vergleich wird gefolgert, dass mit dem neuen Ansatz DYSIN die maßgebenden Prozesse und deren Interaktionen glaubwürdiger nachgebildet werden als im originalen Modell. Damit ist auch die Prognosefähigkeit des neuen Modells besser als beim originalen Modell.

Im Fluss hat sich die Konzentration der beiden Bakterien über die Simulationszeit nur minimal geändert (Abbildung 8.4). Die Konzentration der AOB schwankt zwischen 0,014 und 0,024 mg Biomasse/L (der Messwert des Flusswassers der Station Cau Gio für AOB liegt bei 0,016 mg Biomasse/L). Wie bei AOB hat sich der Gehalt von NOB im Fluss über die Zeit wenig geändert, er liegt zwischen 0,0004 und 0,001 mg Biomasse/L (der Messwert des Flusswassers der Station Cau Gio für NOB liegt bei 0,0005 mg Biomasse/L). Der simulierte Nitritgehalt liegt im Bereich zwischen 0 und 0,04. In den Jahren 2009 und 2010 wurde Nitrit nicht gemessen. Von daher konnte keine Bewertung der Modellgüte für Nitrit erfolgen. Der simulierte Nitritgehalt passt aber gut mit den Messwerten im Jahr 2013 zusammen. Der Median des Nitrits aller Stationen für das Monitoringjahr 2013 liegt bei 0,03 mgN/l.

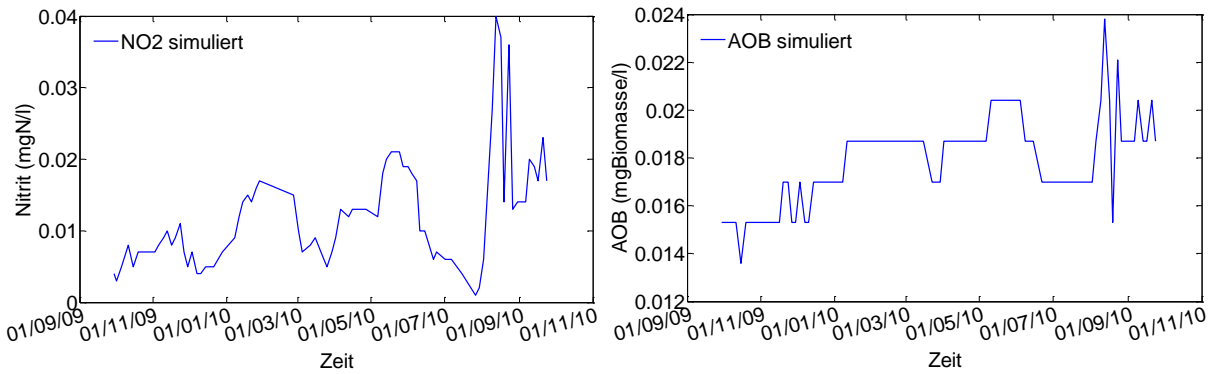


Abbildung 8.4: Gehalt an Nitrit (links) und AOB (rechts) an der Station Cau Moi mit dem neuen Modell.

Werden die Simulationsergebnisse des neuen Modells mit dem Ansatz von Thornton und Lessem bzw. von Park zur Berechnung des pH-Einflusses mit den Simulationsergebnissen des originalen Modells bei der ersten Anwendung, bei der die Ammoniumoxiderationsrate nur $0,05\text{ d}^{-1}$ beträgt (siehe Kapitel 5.4.5), verglichen, werden identische Ergebnisse festgestellt (Tabelle 8.2). Die Abbaurrate des Ammoniums im neuen Modell ist jedoch siebzehnfach größer und damit deutlich realistischer als die unrealistische niedrige Rate in der ersten Anwendung.

Tabelle 8.2: Modellgüte des neuen Modells mit dem Ansatz von Thornton und Lessem und mit dem Ansatz von Park zur Simulation des pH-Einflusses, verglichen mit dem originalen Modell ($k=0,05\text{ d}^{-1}$).

Parameter	Modellgüte	Neues Modell/ Thornton und Lessem ($K_{g,max}^{AOB} = 1,06\text{ d}^{-1}$, $K_{g,max}^{NOB} = 1,09\text{ d}^{-1}$)	Neues Modell/Park ($K_{g,max}^{AOB} = 1,03\text{ d}^{-1}$, $K_{g,max}^{NOB} = 1,08\text{ d}^{-1}$)	Originales Modell ($k_{NH4} = 0,05\text{ d}^{-1}$)
Ammonium	r^2	0,46 – 0,68	0,46 – 0,68	0,46 – 0,67
	e	0,27 – 0,65	0,27 – 0,65	0,23 – 0,65
Nitrat	r^2	0,44 – 0,59	0,44 – 0,59	0,41 – 0,59
	e	0,36 – 0,56	0,36 – 0,56	0,40 – 0,57

Demnach kann festgestellt werden, dass das neue CE-QUAL-W2-Modell geeignet ist, die Nitrifikation in Abhängigkeit von der Bakterienart, der Bakterienkonzentration, dem pH-Wert und der Substratverfügbarkeit realistisch nachzubilden. Diese Eignung wurde mit Hilfe der gemessenen Raten und Konstanten des Flusses nachgewiesen. Mit dem originalen Modell konnten die gemessenen Werte nur deswegen weitgehend nachgebildet werden, weil die Rate der Ammoniumoxidation extrem klein - das heißt chemisch und biologisch unglaublich - angesetzt wurde ($0,05\text{ d}^{-1}$). Wie oben beschrieben, weicht die angesetzte Rate von der tatsächlichen Rate sehr stark ab.

Für Flüsse mit höherer Bakterienanzahl der Nitrifikanten und schwankendem pH-Wert oder wenn die Nitritoxidation bei niedrigem pH-Wert gehemmt ist, könnte das originale Modell Probleme bei der

Nachbildung der Nitrifikation haben. Die Entwicklung der Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation in dieser Arbeit hat sich somit als sinnvoll erwiesen.

8.2 Szenarien

Um die Wirkung des pH-Wertes und der Bakterienanzahl auf die Nitrifikation im neuen CE-QUAL-W2-Modell nachzuweisen, wurden 2 Szenarien simuliert:

- Szenario 1: der pH-Wert wurde geändert und liegt zwischen ca. 5,1 und 7,0. Die Bakterienanzahl im Tay Ninh Fluss bleibt.
- Szenario 2: der pH-Wert wurde geändert und liegt zwischen ca. 5,1 und 7,0. Die Bakterienanzahl der AOB und NOB im Tay Ninh Fluss wurde jeweils auf 1,0 mg Biomasse/L erhöht.

Die kalibrierten Modellparameter wurden in den Berechnungen der Szenarien nicht geändert. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Simulationen dargestellt.

8.2.1 Szenario 1: Änderung des pH-Wertes ohne Änderung der Bakterienkonzentration

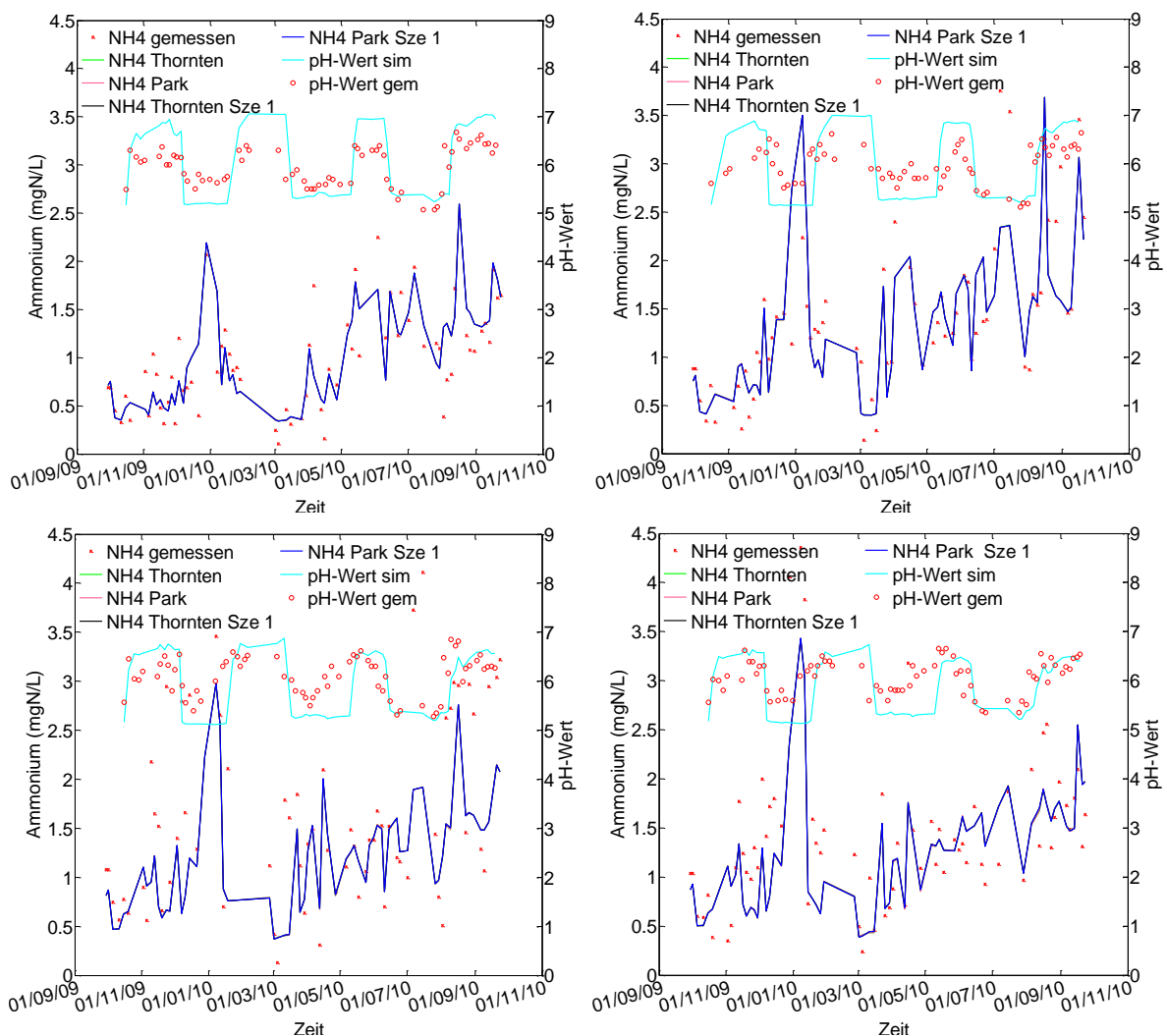


Abbildung 8.5: (Szenario 1) Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.

Im Szenario 1 wurde der pH-Wert geändert und liegt zwischen ca. 5,1 und 7,0. Die Bakterienanzahl im Tay Ninh Fluss wurde nicht geändert und entspricht der originalen Bakterienanzahl des Flusses. In der Abbildung 8.5, Abbildung 8.6 und Abbildung 8.7 sind die Simulationsergebnisse des ersten Szenarios dargestellt. Um die Änderungen besser nachvollziehen zu können, werden die Ergebnisse der ersten Simulation mit dem neuen Modell und Messergebnisse mit angezeigt.

Die Abbildung 8.6 zeigt die Änderung des Gehaltes an Nitrit und AOB über die Zeit. Es ist deutlich sichtbar, dass die Nitritkonzentration des Szenarios 1 im Vergleich zu der Konzentration der ersten Simulation bei verringertem pH-Wert abnimmt und dagegen bei erhöhtem pH-Wert zunimmt. Dies deutet auf den Einfluss des pH-Wertes auf die Ammoniumoxidation. Der pH-Einflussfaktor bei verringertem pH-Wert wird kleiner und somit verringert sich die maximale Abbaurate der AOB. Dadurch wird weniger Ammonium abgebaut bzw. weniger Nitrit entsteht. Dahingegen nimmt der pH-Einflussfaktor mit höherem pH-Wert zu und dies folgert einen höheren Abbau des Ammoniumgehaltes bzw. eine höhere Entstehung der Nitritkonzentration.

Da es bei der Änderung des Nitritgehaltes des Szenarios 1 nur um die Änderung der zweiten Dezimalstelle geht, ist es in der Abbildung 8.5 und Abbildung 8.7 sichtbar, dass bei Erhöhung bzw. Reduktion des pH-Wertes sich die Konzentration von Ammonium und Nitrat nur minimal ändern. Dies deutet auf die geringe Anzahl der AOB und NOB im Fluss hin. Da der pH-Einfluss des Ansatzes nach Park und nach Thornton und Lessem bis zum pH-7 fast identisch ist (Abbildung 6.10), konnte ähnliche Ergebnisse der beiden Ansätze erzielt werden. In den beiden Abbildungen ist deshalb nur die blaue Linie für die Simulation nach Park zu sehen. Die anderen Linien befinden sich unten der blauen Linie und sind deshalb nicht sichtbar.

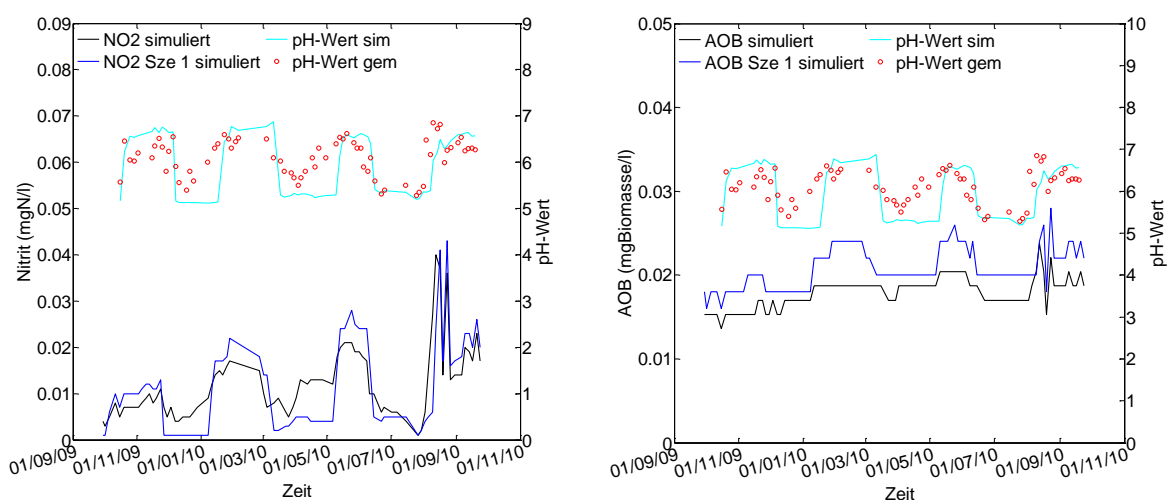


Abbildung 8.6: (Szenario 1) Gehalt an Nitrit (links) und AOB (rechts) an der Station Cau Moi mit dem neuen Modell.

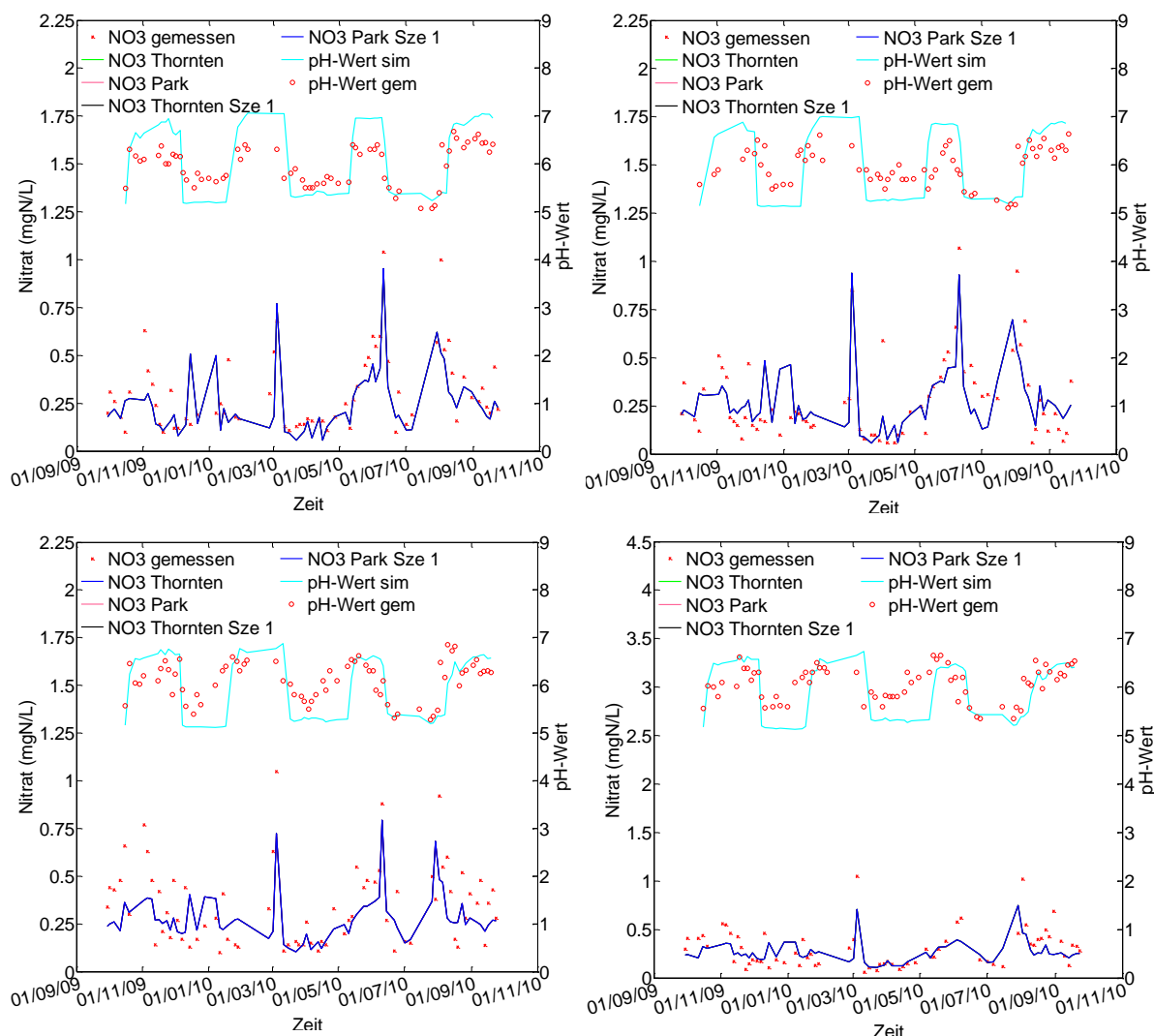


Abbildung 8.7: (Szenario 1) Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.

8.2.2 Szenario 2: Änderung des pH-Wertes und der Bakterienkonzentration

Um den pH-Einfluss auf die Ammoniumoxidation und die Nitritoxidation deutlich erkennen zu können, wurde die Anzahl der AOB und NOB im Fluss erhöht. Die Konzentrationen von AOB und NOB in den Zuflüssen als Randbedingungen wurden jeweils auf 1,0 mg Biomasse/L erhöht. Der pH-Wert entspricht dem pH-Wert im Szenario 1.

In der Abbildung 8.8 und Abbildung 8.9 wurden die Ergebnisse des Ammonium- und Nitratgehaltes beider Szenarien gegenübergestellt. Der dunkle Orangeton und die grüne Farbe zeigen die simulierten Ergebnisse des Szenarios 1, bei dem nur der pH-Wert geändert wurde. Die blaue und schwarze Farbe zeigen die Ergebnisse des Szenarios 2, bei dem sowohl der pH-Wert als auch die Bakterienkonzentration von AOB und NOB geändert wurde. Die grünen Linien sind nicht sichtbar, da die Simulation des Szenarios 1 mit dem Ansatz von Thornton und Lessem und mit dem Ansatz von Park fast identische Ergebnisse liefern. Im Kapitel 6.4.3 wurde für den Tay Ninh Fluss nachgewiesen, dass der pH-Einfluss nach dem Ansatz von Thornton und Lessem und nach dem Ansatz von Park nur bei einem pH-Wert kleiner 5,3 und größer als 8,5 größere Unterschiede in den Ergebnissen bewirken.

Ansonsten liefen die beiden Ansätze identische Wirkungen des pH-Einflusses auf die Nitrifikation. Dies passt sehr gut mit den Versuchsergebnisse überein (Abbildung 6.10).

In den beiden Abbildungen ist der pH-Einfluss bei Erhöhung der Bakterienkonzentration auf die Nitrifikation deutlich zu erkennen. Infolge der Ergebnisse des Nitrifikationsversuchs wird bei einem pH-Wert von 7,0 ca. 90% und einem pH-Wert von 5,2 nur ca. 10% Ammonium abgebaut (Tabelle 6.9), falls die anderen Einflussfaktoren keine Wirkung auf die Nitrifikation ausüben. Diese Prozentsätze wurden im CE-QUAL-W2-Modell bestätigt. Bei niedrigem pH-Wert weichen die Simulationsergebnisse des zweiten Szenarios nicht viel von dem ersten ab, da der pH-Wert keinen großen Einfluss auf die Nitrifikation hat. Bei höherem pH-Wert wurde viel mehr Ammonium (Abbildung 8.8) im Szenario 2 abgebaut bzw. entstand viel mehr Nitrat entsteht (Abbildung 8.9) als im Szenario 1.

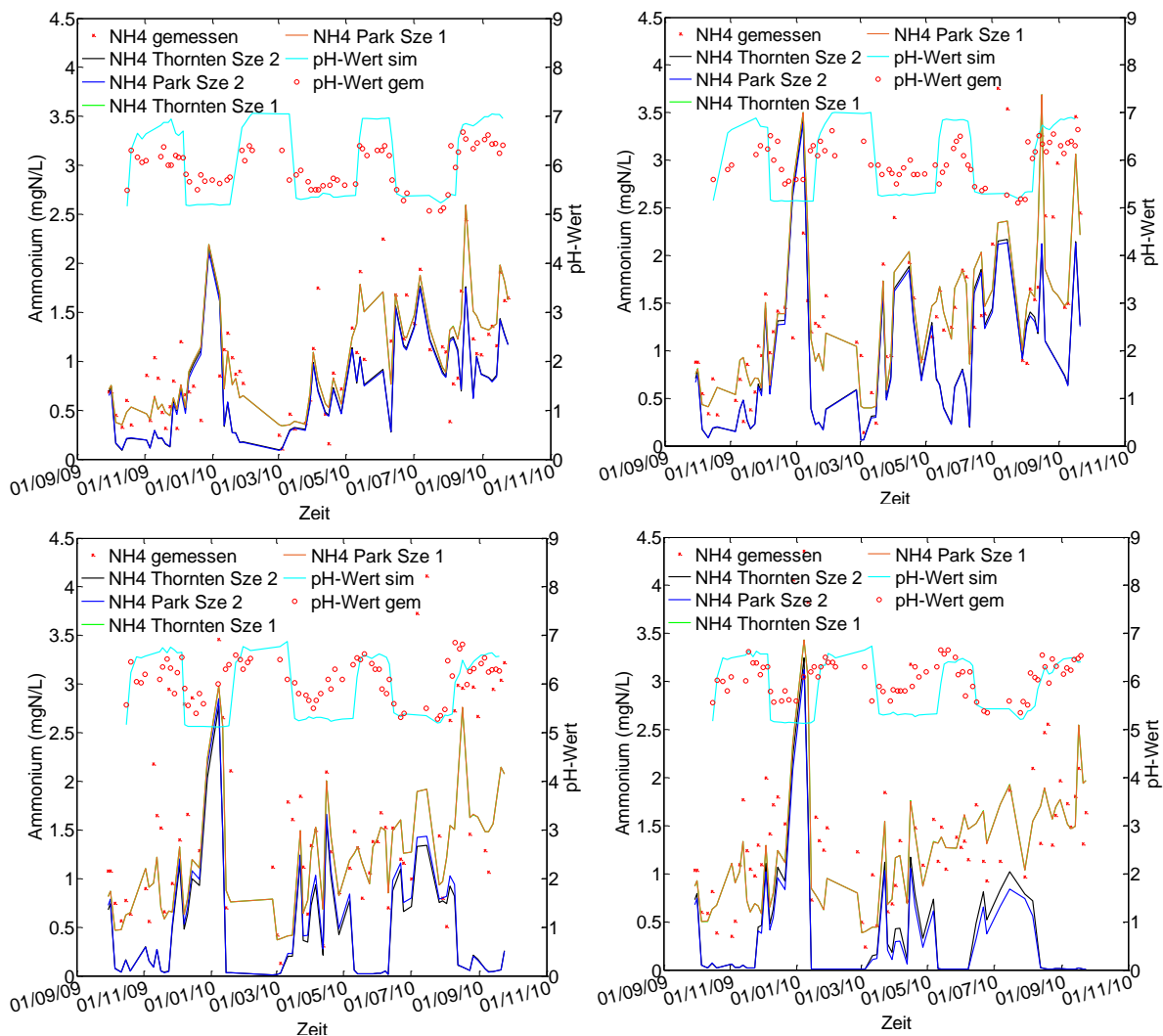


Abbildung 8.8: (Szenario 2) Gehalt an Ammonium an der Station Cau Gio (oben link), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten link) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.

Abbildung 8.10 zeigt die simulierten Nitritwerte des Szenarios 2 und des Szenarios 1. Im Vergleich zu dem Szenario 1 hat sich der Nitritgehalt nicht viel geändert, obwohl sehr viel Ammonium abgebaut wurde. Dies ist auf die Fähigkeit der NOB zurückzuführen, bei allen pH-Werten größer als 5 über 80% Nitrit zu reduzieren. Die Bakterienkonzentration des Szenarios 2 hat sich im Vergleich zu Szenario 1 enorm erhöht. Über die Simulationszeit ändert sich der Gehalt an Bakterien nur minimal; sie liegt im Bereich zwischen 0,8 und 1,2 mg Biomasse/L.

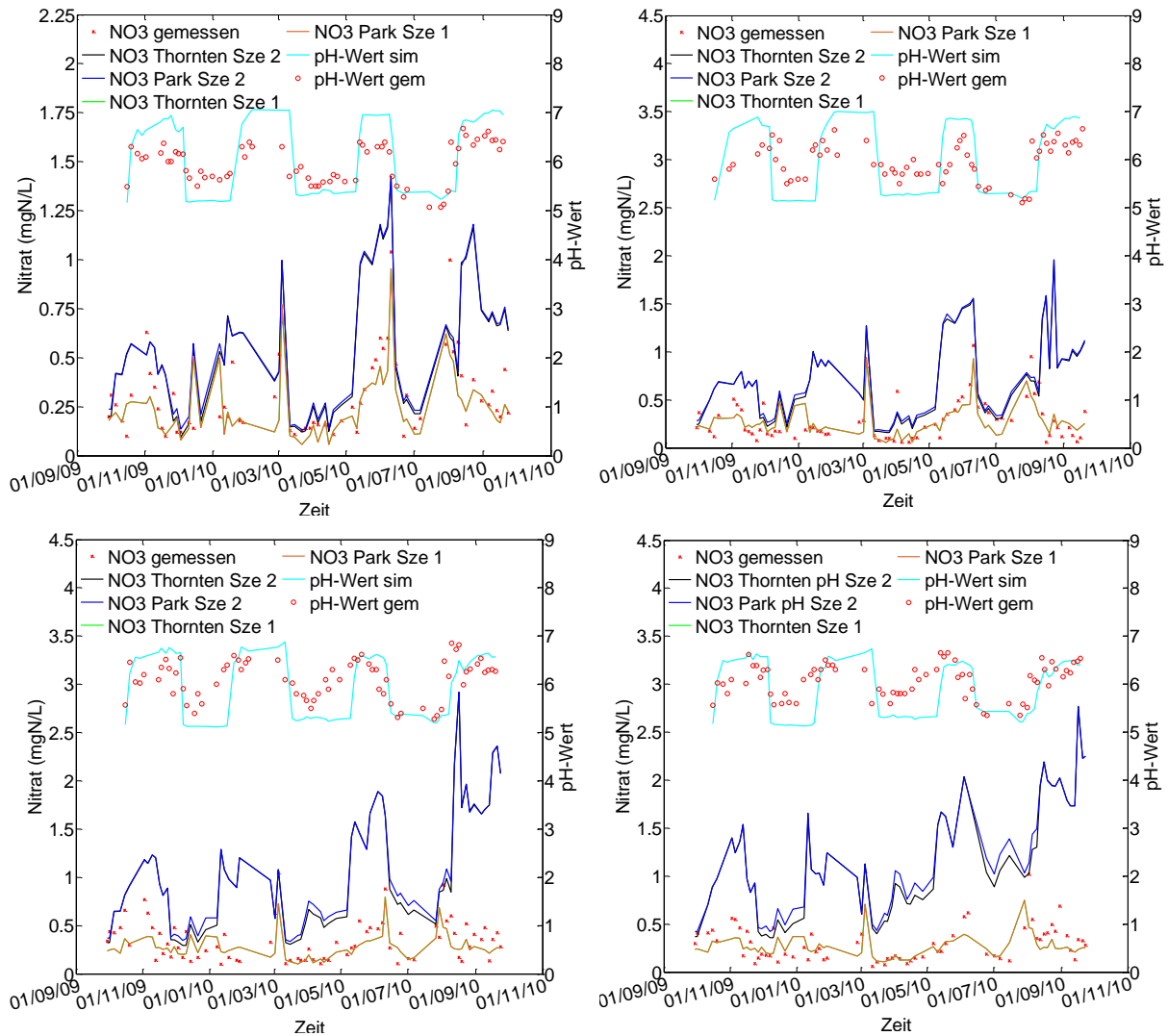


Abbildung 8.9: (Szenario 2) Gehalt an Nitrat an der Station Cau Gio (oben links), Cau Sat (oben rechts), Cau Moi (unten links) und Cau Noi (unten rechts) mit dem neuen Modell.

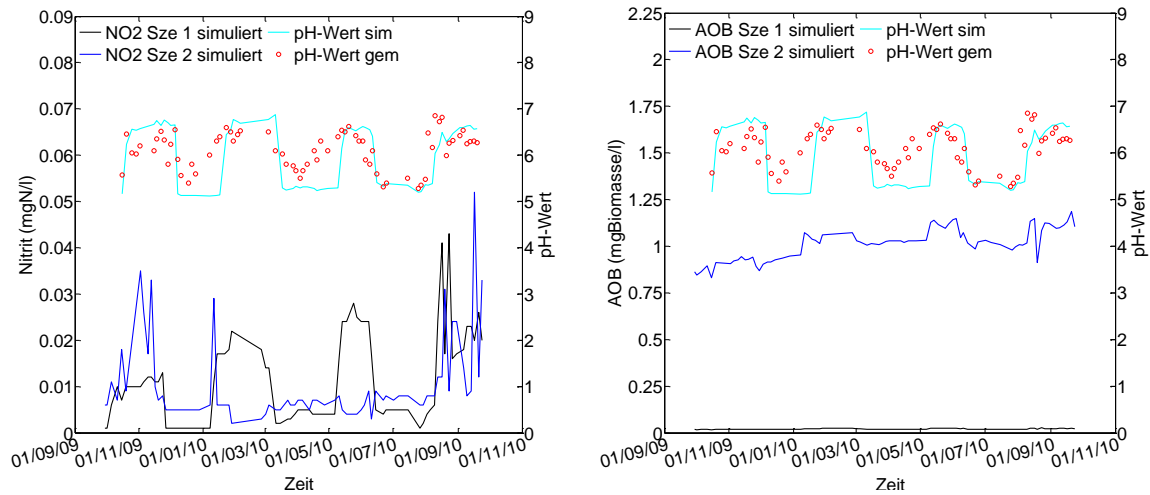


Abbildung 8.10: (Szenario 2) Gehalt an Nitrit (link) und AOB (recht) an der Station Cau Moi mit dem neuen Modell.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der pH-Wert wie erwartet eine große Wirkung auf die Nitrifikationsnachbildung im neuen CE-QUAL-W2-Modell hat.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Stickstoff ist ein essentiell wichtiger Nährstoff für alle Organismen. Er kann im Gewässer in unterschiedlichen Verbindungen vorliegen: als organischer Stickstoff, Ammonium, Nitrit, Nitrat und elementarer Stickstoff. Die Stickstoffbelastung der Binnengewässer, vor allem mit Ammonium und Nitrat, hat mit der Zunahme der Bevölkerung und der Entwicklung der Industrie und der Landwirtschaft in den letzten Jahren weltweit zugenommen. Das vorhandene Ammonium wird durch die Nitrifikation in Nitrit und weiter in Nitrat oxidiert. Nitrat kann anschließend durch die Denitrifikation zu Stickstoffgas reduziert werden. Dadurch wird Stickstoff aus dem Gewässer entfernt. Die Nitrifikation ist ein Zweistufenprozess, der unter geeigneten Bedingungen durch zwei unterschiedliche chemolithotrophe Bakterien hervorgerufen wird: die Ammoniumoxidanten (AOB) und die Nitritoxidanten (NOB). Geeignete Bedingungen sind vor allem ausreichend vorhandene Sauerstoffkonzentration, ausreichende Substratverfügbarkeit und geeignete pH-Werte für das Wachstum der Bakterien.

Für die Nitrifikation ist der Sauerstoffgehalt eine Voraussetzung, da bei der Ammoniumoxidation $3,43 \text{ g O}_2/\text{g NH}_4^+\text{-N}$ und bei der Nitritoxidation $1,14 \text{ g O}_2/\text{g NO}_2^-\text{-N}$ verbraucht werden. Wheaton *et al.* (1994) und Chen *et al.* (2006) gaben die untere Grenze der Sauerstoffkonzentration für eine optimale Nitrifikation bei 2 mg/L an. Der pH-Einflussfaktor auf die Nitrifikation wurde von vielen Autoren behandelt. Sie fanden den optimalen pH-Bereich sowohl für AOB als auch für NOB im leicht alkalischen Milieu. Prosser (1990) und Suzuki *et al.* (1974) nennen für den Wachstumsbereich für AOB einen pH-Wert zwischen 5,8 und 8,5 und für NOB einen pH-Wert zwischen 5,5 und 8,5. Nach van Hulle *et al.* (2007) liegt der optimale pH-Wert für das Wachstum der AOB bei ca. 7,2. Bezüglich des Wassertemperatureinflusses stellten Grunditz und Dalhammar (2001) und Bae *et al.* (2002) einen optimalen Bereich für AOB zwischen 30°C und 40°C und für NOB zwischen 35°C und 45°C fest. Das Optimum für AOB lag bei 35°C und für NOB bei 38°C . Außer der Wassertemperatur, dem Sauerstoff und dem pH-Wert können andere Faktoren wie die Substrate, der Salzgehalt, das Licht und die hydraulische Verweilzeit eine Rolle spielen. Wenn eine der Bedingungen nicht gegeben ist, wird die Nitrifikation gehemmt und kann nicht vollständig stattfinden. Diese Konstellation kann zu hohen Gehalten an Nitrit bzw. Ammoniak im Gewässer führen und sich toxisch auf die Fauna des Gewässers auswirken.

Heute werden zunehmend hydrodynamische Gewässergütemodelle eingesetzt, in denen die hydrodynamischen Prozesse (Hydraulik) des Gewässers mit den Prozessen der Gewässergüte gekoppelt werden. Damit sollen die vergangene bis heutige Gewässergüte nachgebildet und die Auswirkungen von geplanten Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässergüte prognostiziert werden. Viele vorhandene Gewässergütemodelle betrachten die Nitrifikation vereinfacht als einstufigen Prozess, in dem Ammonium direkt zu Nitrat umgewandelt wird. Die getrennte Oxidation von Ammonium zu Nitrit und weiter zu Nitrat wird vernachlässigt, ebenso die Abhängigkeit der Nitrifikation von der Bakterienanzahl, dem pH-Wert und der Substratverfügbarkeit. Ein Modell, das sowohl die beiden Bakteriengruppen, ihre Substrate (Ammonium und Nitrit) als auch deren Abhängigkeit simulieren kann, existiert bis jetzt nicht. Dadurch kann die Nitrifikation nicht korrekt bzw. nicht realistisch nachgebildet werden.

Hier setzte diese Arbeit an. Ziel war es, am Beispiel eines belasteten Fließgewässers die Hemmung der Nitrifikation zunächst experimentell zu untersuchen, darauf aufbauend umfassende Prozessgleichungen zur Simulation der Nitrifikation zu entwickeln und diese an die Versuchsergebnisse anzupassen. Im Anschluss waren die Prozessgleichungen in ein renommiertes vorhandenes Modellsystem der Gewässergüte zu integrieren. Mit dem Gesamtmodell waren die

Wasserqualität und die Hemmung entlang des Hauptgewässers aussagekräftig als Zeitreihe zu simulieren und zu bewerten.

Als Testgewässer bot sich der Tay Ninh Fluss in Südvietsnam an. Für diesen Fluss (sowie für den oberen Saigon Fluss) wurde im Rahmen des 2012 abgeschlossenen deutsch-vietnamesischen BMBF-Verbundforschungsvorhabens TAPIOKA ein Managementsystem für Gewässerschutz entwickelt. Im Projekt wurde in einer einjährigen, von der Autorin initiierten und überwachten Messkampagne für hydrometrische Daten und Wasserqualitätsdaten erstmalig eine Hemmung der Nitrifikation festgestellt, die aus Zeitgründen nicht näher untersucht werden konnte. Im TAPIOKA-Projekt wurde unter Nutzung der selbst gemessenen Daten ein ökohydrologisches Modell (Wasserhaushalt- und Stofftransportmodell) für das Einzugsgebiet mit einem hydrodynamischen Gewässergütemodell für das Hauptgewässer gekoppelt. Das von der Autorin eingesetzte, international renommierte hydrodynamische Modell HEC-RAS erlaubt zwar eine grobe zweistufige Simulation der Nitrifikation, diese ist aber unabhängig von dem pH-Wert, den Bakterien und der Substratverfügbarkeit. Die gemessenen Ammonium- und Nitratkonzentrationen konnten für den Simulationszeitraum von einem Jahr deshalb nur mit angenommenen, unrealistisch niedrigen Oxidationsraten nachgebildet werden.

Nach Projektende wurden die oben genannten Ziele dieser Arbeit festgelegt und wie folgt umgesetzt.

Zunächst wurde in einer zweiten Messkampagne die Nitrifikation des Tay Ninh Flusses näher untersucht. Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat wurden vom 21.01.2013 bis zum 25.01.2013, vom 05.03.2013 bis zum 09.03.2013 und vom 04.07.2013 bis zum 22.07.2013 an insgesamt 10 Stationen täglich gemessen. Am Tay Ninh Fluss waren die Konzentrationen von Ammonium deutlich höher als von Nitrat. Ein Vergleich der Konzentrationen von Nitrit und Nitrat an den Stationen am Fluss zeigt, dass der Nitratgehalt fast immer größer als der Nitritgehalt war. Somit wurde eine Hemmung der Ammoniumoxidation festgestellt, die auf die niedrigen pH-Werte des Flusses zurückzuführen war. Dahingegen war die Nitritoxidation kaum gehemmt. Die nitritoxidierenden Bakterien waren offensichtlich besser an den geringen pH-Wert adaptiert als die ammoniumoxidierenden Bakterien. Dies stimmt sehr gut mit den Untersuchungsergebnissen von Boer und Kowalchuk (2001) und Allison und Prosser (1993) überein, bei denen die Oxidation von NOB bei niedrigem pH-Wert untersucht wurde. Die Autoren stellten fest, dass sich Bakterien an die niedrigen pH-Werte anpassen und im sauren Boden nitrifizieren können.

Um den pH-Einfluss auf die Nitrifikation des Tay Ninh Flusses genauer zu quantifizieren, wurde – basierend auf eigenen Vorversuchen - ein Nitrifikationsversuch durchgeführt. Eine Wasserprobe (15 Liter) wurde aus dem Fluss entnommen. Um eine deutliche erkennbare Änderung der Konzentrationen von Ammonium, Nitrit und Nitrat feststellen zu können, wurde der Ammoniumgehalt der originalen Wasserprobe erhöht. Dasselbe Wasser wurde danach in 9 Bechergläser gefüllt. Diese wurden mit Alufolie umhüllt, um zum einen die Hemmung der Nitrifikation durch Licht bzw. Photosynthese zu verhindern und zum anderen die Aufnahme des Ammoniuns durch die Algen zu unterbinden. Das Wasser der Bechergläser wurde auf unterschiedliche pH-Werte, die zwischen 5,0 und 8,5 schwankten, eingestellt. Insgesamt verlief der Versuch über 190 Stunden. Ammonium, Nitrit und Nitrat wurden während des Versuches täglich einmal bis zweimal gemessen. Die Ergebnisse zeigen eine komplette Hemmung der Ammoniumoxidation bei einem pH-Wert von 5. Die Ammoniumoxidation findet in einem pH-Bereich zwischen 5,3 – 8,5 statt, wobei die Oxidationsrate bei pH 5,3 sehr gering ist. Das Optimum liegt ungefähr bei pH 7,5. Die Nitritoxidation erfolgte im pH-Bereich zwischen 5,3 – 8,5 und erreichte ihr Optimum bei einem pH-Wert von ungefähr 7,0. Ob bei pH 5,0 die Nitritoxidation auch gehemmt ist, konnte anhand des Versuches nicht festgestellt werden, da das Substrat Nitrit für die nitritoxidierenden Bakterien nicht in genügender Menge verfügbar war. Um dies feststellen zu

können, müsste der Versuch bei pH 5 mit einer höheren Substratverfügbarkeit von Nitrat nochmals durchgeführt werden. Auch hier müsste sichergestellt werden, dass die gewählte Anfangskonzentration an Nitrit nicht hemmend auf die Nitrifikanten wirkt.

Anschließend wurde ein detailliertes mathematisches Modell mit dem Namen DYSIN (DYnamic SIMulation of Nitrification) zur umfassenden prozessbasierten Simulation der Nitrifikation von Gewässern in der Entwicklungsumgebung von MATLAB entwickelt. Das Modell enthält fünf miteinander verknüpfte Differentialgleichungen, die von der Autorin aus vorhandenen und fachlich überzeugenden Ansätzen erstellt wurden:

- Populationsdynamik der Ammoniumoxidierer
- Änderung der Ammoniumkonzentration
- Populationsdynamik der Nitritoxidierer
- Änderung der Nitritoxidation
- Änderung der Nitratoxidation

DYSIN simuliert die Änderung der Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat in Abhängigkeit von der Bakterienarten (AOB und NOB) und der Bakteriendichte. Die Populationsdynamik jeder Bakterienart ergibt sich aus der Differenz zwischen Wachstum und Sterben. Das Wachstum ist von dem pH-Wert, der Wassertemperatur, dem Sauerstoffgehalt und der Substratverfügbarkeit abhängig. Die Absterberate ist konstant. Die Änderung der Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat resultiert aus der Änderung der Bakteriendichte und den Effizienzfaktoren. Eine solche detaillierte und integrierte Prozessnachbildung der Nitrifikation ist nach Recherche der Autorin bislang in der Fachliteratur und in den Gewässergütemodellen noch nicht vorhanden. Zur Simulation des pH-Einflusses auf die Nitrifikation wurden zwei verschiedene Ansätze aus der Literatur angewandt, die nach einer intensiven Literaturanalyse als geeignetste Ansätze bewertet wurden. Es sind der Ansatz nach Park *et al.* (2007) und der Ansatz nach Thornton und Lessem (1978). Der Ansatz nach Park ist symmetrisch und von 2 Faktoren abhängig, dem optimalen pH-Wert und der Variationsbreite. Thornton und Lessem (1978) entwickelten einen Ansatz zur Simulation biologischer Prozesse in Abhängigkeit von der Wassertemperatur. Dieser Ansatz wurde von der Autorin zur Simulation des pH-Einflusses modifiziert. Der Vorteil dieses Ansatzes ist eine flexible Gestaltung der Kurve des Einflussfaktors. Es sind insgesamt 4 verschiedene pH-Werte und hierzu 4 entsprechende Faktoren zur Berechnung des pH-Einflussfaktors anzusetzen. Der Einflussfaktor des Substrates wird nach dem Ansatz von Michaelis-Menten, bekannt als Monod-Ansatz, simuliert. Mit Hilfe des oben beschriebenen Experiments wurde DYSIN verifiziert. Mit dem Modell DYSIN konnte der in-situ-Nitrifikationsversuch unter Anwendung der beiden Ansätze zur Berechnung des pH-Einflusses sehr gut nachgebildet werden. Insbesondere für die Bechergläser pH 6,5 bis 8,0 ergaben sich sehr gute Bestimmtheitsmaße und Effizienzkoeffizienten. Beim pH 8,5 kann der Ansatz nach Thornton und Lessem mit seiner flexiblen Abhängigkeitsfunktion des pH-Wertes den Versuch besser nachbilden als der von Park. Die Verteilung nach Park verläuft symmetrisch. Eine Änderung der Verteilung im oberen pH-Bereich ist mit der Änderung im unteren pH-Bereich verbunden. Den Versuchsdaten zufolge wurde Nitrit bei einem pH-Wert von 8,0 noch stark oxidiert, bei einem pH-Wert von 8,5 nur minimal. Daraus ist eine Hemmung der Nitritation bei einem pH-Wert von 8,5 ersichtlich, die mit dem Thornton und Lessem-Ansatz sehr gut nachgebildet werden kann. Somit wurde nachgewiesen, dass DYSIN eine detaillierte Simulation der Nitrifikation in Abhängigkeit von dem pH-Wert, der Substratverfügbarkeit und den Bakterien ermöglicht. Die Modellparameter von DYSIN wurden bei der Parameteroptimierung sehr gut bestimmt. Dies wurde durch eine Sensitivitätsanalyse bestätigt.

Da das im TAPIOKA-Projekt verwendete Modell HEC-RAS ein geschlossenes Softwaresystem ist und keine Erweiterung erlaubt, wurden die Prozessgleichungen des DYSIN-Modells im FORTRAN-

Code in das international renommierte hydrodynamische Gewässergütemodell CE-QUAL-W2 implementiert. Insgesamt wurden 10 FORTRAN-Dateien geändert bzw. umgeschrieben. Nachdem die FORTRAN-Codedateien geändert wurden, wurde der Code erneut mit dem Programm „Microsoft Visual Studio 2010“ kompiliert. Die Laufzeit für das neue Modell wurde bei der Anwendung auf den Tay Ninh Fluss fünffach erhöht. Die aus dem in-situ-Versuch ermittelten Modellparameter von DYSIN wurden in das erweiterte CE-QUAL-W2 übernommen. Für einen Vergleich wurde CE-QUAL-W2 in der alten Version und der erweiterten Version auf den Tay Ninh Fluss über einen Messzeitraum von einem Jahr angewandt. Mit dem erweiterten Modell wurden Ammonium, Nitrit und Nitrat realistischer als mit dem alten Modell nachgebildet. Die erhaltenen guten Simulationsergebnisse deuten auf die Fähigkeit des erweiterten CE-QUAL-W2-Modells hin, aussagekräftigere Prognosen als das alte Modell zu liefern.

Die Nitrifikanten sind wegen ihres langsamen Wachstums in Stehgewässern oder langsam fließenden Gewässern maßgeblicher sind als im schnellfließenden Gewässer (Pauer und Auer, 2000). Tuffey *et al.* (1974) und Gujer (1976) stellten fest, dass eine kurze Verweilzeit und geringe hydraulische Radian (Querschnittsfläche/ benetzter Umfang) der Flüsse für die niedrige Nitrifikation verantwortlich sind. Die mittlere Fließzeit des Tay Ninh Flusses im untersuchten Abschnitt, von der Station Cau Suoi Nuc bis zur Station Cau Noi, liegt bei ca. 10 Stunden. Diese Zeit ist ziemlich kurz für das optimale Wachstum der Nitrifikanten, da unter optimalen Bedingungen die minimale Verdopplungszeit für Ammoniakoxidanten ca. 7 Stunden und für Nitritoxidanten ca. 13 Stunden beträgt (Wood, 1986; Rheinheimer *et al.*, 1988).

Da die Bakteriendichte im Tay Ninh Fluss sehr gering ist, konnte die Auswirkung des pH-Wertes auf die Nitrifikation im Fluss nicht deutlich erkannt werden. Um die Wirkung des pH-Wertes und der Bakterienanzahl auf die Nitrifikation im neuen CE-QUAL-W2-Modell nachzuweisen, wurden 2 Szenarien simuliert:

- Szenario 1: der pH-Wert wurde geändert und liegt zwischen ca. 5,1 und 7,0. Die Bakterienanzahl im Tay Ninh Fluss bleibt.
- Szenario 2: der pH-Wert wurde geändert und liegt zwischen ca. 5,1 und 7,0. Die Bakterienanzahl der AOB und NOB im Tay Ninh Fluss wurde jeweils auf 1,0 mg Biomasse/L erhöht.

Die kalibrierten Modellparameter wurden in den Berechnungen der Szenarien nicht geändert. Ergebnisse der Szenarien zeigen die Fähigkeit des erweiterten CE-QUAL-W2-Modells, die Nitrifikation in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Wassertemperatur, dem Sauerstoffgehalt, der Substratverfügbarkeit, der Bakterienart und Bakteriendichte realistisch nachzubilden. Es wird bei der wasserwirtschaftlichen Planung verstärkt gefordert, dass die Modelle in der Lage sein müssen, die tatsächlichen Verhältnisse im Gewässer wiederzugeben (Rheinheimer *et al.*, 1988). Diese Arbeit trägt dazu, die Nitrifikation im Gewässer modelltechnisch korrekter und naturnaher abzubilden.

Für salzhaltige Gewässer kann das Modell DYSIN zur Simulation der Nitrifikation unter den Einfluss des Salzgehaltes erweitert werden. DYSIN kann auch in andere hydrodynamische Gewässergütemodelle eingebaut werden. Das erweiterte CE-QUAL-W2-Modell kann grundsätzlich an allen Gewässern, sowohl an Fließgewässern als auch an Stehgewässern, eingesetzt werden. Generell werden weitere Modellanwendungen mit dem erweiterten CE-QUAL-W2-Modell auf andere Gewässer in tropischen und anderen klimatischen Zonen empfohlen.

10 Literaturverzeichnis

- Abeling, U. (1994): *Stickstoffelimination aus Industrieabwässern: Denitrifikation über Nitrit*. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover.
- Allison, S.M., Prosser, J.I. (1993): *Ammonia oxidation at low pH by attached populations of nitrifying bacteria*. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 25, No. 7, S. 935–941.
- Altmann, D., Stief, P., Amann, R., Beer, D. de, Schramm, A. (2003): *In situ distribution and activity of nitrifying bacteria in freshwater sediment*. Environmental Microbiology, Vol. 5, No. 9, S. 798–803.
- Anderson, I.C., Poth, M., Homstead, J., Burdige, D. (1993): *A comparison of NO and N₂O production by the autotrophic nitrifier Nitrosomonas europaea and the heterotrophic nitrifier Alcaligenes faecalis*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 59, No. 11, S. 3525–3533.
- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B., Srinath, E.G. (1976): *Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid*. Journal (Water Pollution Control Federation), S. 835–852.
- Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, R., Lyberatos, G., Svoronos, S.A. (1990): *Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria*. Water Research, Vol. 24, No. 1, S. 97–101.
- Aquaveo, L.C. (2008): *Surface water modeling system SMS, Mesh Editing, Version 10.0*.
- Aquaveo, L.C. (2010): *Water Quality Modeling WMS v8.3, Tutorials – Volume 5 Water quality modeling*.
- Bae, W., Baek, S., Chung, J., Lee, Y. (2002): *Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors*. Biodegradation, Vol. 12, No. 5, S. 359–366.
- Bansal, M.K. (1976): *Nitrification in natural streams*. Journal of Water Pollution Control Federation, S. 2380–2393.
- Barber, W.P., Stuckey, D.C. (2000): *Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 2, Nitrification*. Water Research, Vol. 34, No. 9, S. 2423–2432.
- Bäse, F. (2005): *Beurteilung der Parametersensitivität und der Vorhersage sicherheit am Beispiel des hydrologischen Modells J2000*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller Universität Jena. Jena, Deutschland.
- Baur, W. (1997): *Gewässergüte bestimmen und beurteilen: 3. neubearbeitete Auflage*. Blackwell Wissenschafts-Verlag. Berlin.
- Beaumont, H., van Schooten, B., Lens, S.I., Westerhoff, H.V., van Spanning, R. J.M (2004): *Nitrosomonas europaea expresses a nitric oxide reductase during nitrification*. Journal of bacteriology, Vol. 186, No. 13, S. 4417–4421.
- Belser, L.W. (1979): *Population ecology of nitrifying bacteria*. Annual reviews in microbiology, Vol. 33, No. 1, S. 309–333.
- Bicknell, B.R., Imhoff, J.C., Kittle Jr, J. L, Jobes, T.H., Donigian Jr, A. S. (2005): *Hydrological Simulation Program–FORTRAN: HSPF Version 12.2 User's Manual*. California.
- Blackburne, R., Vadivelu, V.M., Yuan, Z., Keller, J. (2007): *Determination of Growth Rate and Yield of Nitrifying Bacteria by Measuring Carbon Dioxide Uptake Rate*. Water Environment Research, Vol. 79, No. 12, S. 2437–2445.
- Blackmer, A.M., Bremner, J.M., Schmidt, E.L. (1980): *Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic microorganisms in soil*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 40, No. 6, S. 1060–1066.
- Bock, E., Koops, H.-P., Harms, H. (1986): *Cell biology of nitrifying bacteria*. In: Prosser, J.I. (Hrsg): Nitrification. Special Publications of the Society for General Microbiology, Volume 20, S. 17–38.
- Boer, W.d., Gunnewiek, P. J. A. K., Veenhuis, M., Bock, E., Laanbroek, H.J. (1991): *Nitrification at low pH by aggregated chemolithotrophic bacteria*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 57, No. 12, S. 3600–3604.
- Boer, W. de, Gunnewiek, P. A. K., Laanbroek, H.J. (1995): *Ammonium-oxidation at low pH by a chemolithotrophic bacterium belonging to the genus Nitrospira*. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 27, No. 2, S. 127–132.

- Boer, W. de, Kowalchuk, G.A. (2001): *Nitrification in acid soils: micro-organisms and mechanisms*. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 33, 7-8, S. 853–866.
- Bong, B.B., Bo, N.V., Dung, V.N. (2005): *Khoa Hoc Cong Nghe Nong Nghiep va Phat Trien Nong Thon 20 Nam Doi Moi, Band 3: Dat – Phan bon*. Nha xuất bản chính trị quốc gia. Hanoi.
- Boon, B., Laudelout, H. (1962): *Kinetics of nitrite oxidation by Nitrobacter winogradskyi*. Biochemical Journal, Vol. 85, No. 3, S. 440–447.
- Boyd, C.E. (1998): *Water quality for pond aquaculture, Research and development series*, No. 43. International Center for Aquaculture and Aquatic Environments. Auburn, Ala.
- Boyd, C.E. (2000): *Water quality: An introduction*. Springer.
- Brunner, G. (2008): *HEC-RAS River Analysis System User's Manual: Version 4.0*.
- Cébron, A., Berthe, T., Garnier, J. (2003): *Nitrification and nitrifying bacteria in the lower Seine River and estuary (France)*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 69, No. 12, S. 7091–7100.
- Chalk, P.M., Smith, C.J. (1983): *Chemodenitrification*. In: Freney, J. R; Simpson, J. R. (Hrsg): Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems. Springer, S. 65–89.
- Chapra, S., Pelletier, G., Tao, H. (2007): *QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality (Version 2.07); Documentation*. Medford, MA.
- Chapra, S.C. (1997): *Surface water-quality modeling*. McGraw-Hill (New York).
- Charley, R.C., Hooper, D.G., McLee, A.G. (1980): *Nitrification kinetics in activated sludge at various temperatures and dissolved oxygen concentrations*. Water Research, Vol. 14, No. 10, S. 1387–1396.
- Chen, F., Xia, Q., Ju, L.K. (2003): *Aerobic denitrification of Pseudomonas aeruginosa monitored by online NAD (P) H fluorescence*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 69, No. 11, S. 6715–6722.
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J.P. (2006): *Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors*. Aquacultural Engineering, Vol. 34, No. 3, S. 179–197.
- Chlot, S., Widerlund, A., Siergieiev, D., Ecke, F., Husson, E., Öhlander, B. (2011): *Modelling nitrogen transformations in waters receiving mine effluents*. Science of The Total Environment, Vol. 409, No. 21, S. 4585–4595.
- Cole, T., Wells, S. (2011): *CE-QUAL-W2: A Two-Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.71 User's Manual*. Department of Civil and Environmental Engineering, Portland State University.
- Colomer, F.L., Rico, D.P. (1993): *Mechanistic model for facultative stabilization ponds*. Water Environment Research, Vol. 65, No. 5, S. 679–685.
- Dellweg, H. (1987): *Biotechnologie: Grundlagen und Verfahren*. VCH-Verlag-Gesellschaft mbH.
- Deltares (2011): *Delft3D Processes Library, Detailed description of Processes, Technical Reference Manual, Water Quality and Aquatic Ecology, Version: 4.00*.
- DHI (2003): *ECOLAB Water Quality Templates Scientific Description*.
- Do, D.S., Ngo, D., Nguyen, T.S., Nguyen, N.B. (2006): *Đất và dinh dưỡng đất, CẨM NANG NGÀNH LÂM NGHIỆP*.
- Dochain, D., Vanrolleghem, P. (2001): *Dynamical modelling and estimation in wastewater treatment processes*. IWA publishing.
- Downing, A.L., Knowles, G. (1966): *Population dynamics in biological treatment plants*. In: Proceedings of Third International Conference on Water Pollution and Research, S. 117–137.
- Eddy, F.B., Williams, E.M. (1987): *Nitrite and Freshwater Fish*. Chemistry and Ecology, Vol. 3, No. 1, S. 1–38.
- Elkins, J.W., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., Kolb, C.E., Kaplan, W.A. (1978): *Aquatic sources and sinks for nitrous oxide*. Nature, Vol. 275, S. 602–606.
- EPA (1993): *Nitrogen control: Manual*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Center for Environmental Research Information, Risk Reduction Engineering Laboratory; Office of Water, Office of Wastewater Enforcement and Compliance. Cincinnati, Ohio, Washington, DC.

- FAO (2006): *World reference base for soil resources: A framework for international classification, correlation and communication, World soil resources reports*, Vol. 103, 2. ed. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Fettig, J., Pick, V. (2013): *Schlussbericht, Verbundvorhaben "Reinigung von Tapiokaabwasser und nachhaltiges Gewässerschutzmanagement in der Hauptwirtschaftszone in Südvietsnam"*. Hochschule Ostwestfalen-Lippe.
- Freney, J.R., Simpson, J.R., Denmead, O.T. (1983): *Volatilization of ammonia*. In: Freney, J. R; Simpson, J. R. (Hrsg): *Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems*. Springer, S. 1–32.
- Frijlink, M.J., Abee, T., Laanbroek, H.J., Boer, W. de, Konings, W.N. (1992): *The bioenergetics of ammonia and hydroxylamine oxidation in Nitrosomonas europaea at acid and alkaline pH*. Archives of Microbiology, Vol. 157, No. 2, S. 194–199.
- Fritz, J., Middleton, C., Meredith, D. (1979): *Dynamic process modeling of wastewater stabilization ponds*. Water Pollution Control Federation, Vol. 51, No. 11, S. 2724–2743.
- Fuchs, G., Schlegel, H. (2006): *Allgemeine Mikrobiologie: Begründet von Hans-Günter Schlegel*: 8. Auflage. Georg Thieme Verlag.
- Furukawa, K., Ike, A., Ryu, S.-L., Fujita, M. (1993): *Nitrification of NH₄-N polluted sea water by immobilized acclimated marine nitrifying sludge (AMNS)*. Journal of Fermentation and Bioengineering, Vol. 76, No. 6, S. 515–520.
- Goreau, T.J., Kaplan, W.A., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., Valois, F.W., Watson, S.W. (1980): *Production of NO₂- and N₂O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 40, No. 3, S. 526–532.
- Görner, K., Hübner, K.H. (2002): *Gewässerschutz und Abwasserbehandlung*. Springer Verlag Berlin.
- Groeneweg, J., Sellner, B., Tappe, W. (1994): *Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH₃ concentrations near km: Effects of pH and temperature*. Water Research, Vol. 28, No. 12, S. 2561–2566.
- Grunditz, C., Dalhammar, G. (2001): *Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter*. Water Research, Vol. 35, No. 2, S. 433–440.
- Grunditz, C., Gumaelius, L., Dalhammar, G. (1998): *Comparison of inhibition assays using nitrogen removing bacteria: Application to industrial wastewater*. Water Research, Vol. 32, No. 10, S. 2995–3000.
- Gujer, W. (1976): *Nitrifikation in Fließgewässern—Fallstudie Glatt*. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, Vol. 38, No. 2, S. 171–189.
- Gujer, W. (2010): *Nitrification and me – A subjective review*. Water Research, Vol. 44, No. 1, S. 1–19.
- Ha, N. (2009): *Integrated Study of Factors Affecting Water Quality of the Saigon River System in Vietnam, Dissertation*, University of Tokyo, Graduate School of Engineering, Department of Urban Engineering, Japan.
- Hagopian, D.S., Riley, J.G. (1998): *A closer look at the bacteriology of nitrification*. Aquacultural Engineering, Vol. 18, No. 4, S. 223–244.
- Hajek, P.M. (1984): *Stickstoffoxidation in Fließgewässern: ein Beitrag zur Bedeutung, der Abhängigkeiten und der mathischen Modellierung der Nitrifikation, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen*. Techn. Univ. München.
- Halcrow (2010): *ISIS Quality Manual*.
- Hayatsu, M. (1993): *The lowest limit of pH for nitrification in tea soil and isolation of an acidophilic ammonia oxidizing bacterium*. Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 39, No. 2, S. 219–226.
- Hellings, C., Schellen, A., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C., Heijnen, J.J. (1998): *The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water*. Water Science and Technology, Vol. 37, No. 9, S. 135–142.
- Hellings, C., van Loosdrecht, M., Heijnen, J.J. (1999): *Model Based Design of a Novel Process for Nitrogen Removal from Concentrated Flows*. Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems, Vol. 5, No. 4, S. 351–371.

- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M. (2000): *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3, IWA task group on mathematical modelling for design and operation of biological wastewater treatment*. IWA scientific and technical report.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.C., Arvin, E. (1995): *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, Environmental engineering*. Springer.
- Hipsey, M.R., Romero, J.R., Antenucci, J.P., Hamilton, D. (2006): *Computational Aquatic Ecosystem Dynamics Model: CAEDYM, v2.3 Science Manual*. Centre for Water Research. University of Western Australia.
- Hobiger, G. (1996): *Ammoniak in Wasser: Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wäßrigen Lösungen, Berichte / Umweltbundesamt*. Umweltbundesamt. Wien.
- Hooper, A.B., Terry, K.R. (1979): *Hydroxylamine oxidoreductase of Nitrosomonas*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Enzymology, Vol. 571, No. 1, S. 12–20.
- Hütter, L. (1992): *Wasser und Wasseruntersuchung. Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren*. Frankfurt am Main: Salle.
- Huyen-Le, T.T., Lorenz, M., Prilop, K., Lam, Q.D., Meon, G. (2013): *Schlussbericht: Verbundvorhaben "Reinigung von Tapiokaabwasser und nachhaltiges Gewässerschutzmanagement in der Hauptwirtschaftszone in Südvietnam (TAPIOKA)"*. Technische Universität Braunschweig.
- Jeschke, C., Falagán, C., Knöller, K., Schultze, M., Koschorreck, M. (2013): *No Nitrification in Lakes Below pH 3*. Environmental Science & Technology, Vol. 47, No. 24, S. 14018–14023.
- Jiménez, E., Giménez, J.B., Ruano, M.V., Ferrer, J., Serralta, J. (2011): *Effect of pH and nitrite concentration on nitrite oxidation rate*. Bioresource Technology, Vol. 102, No. 19, S. 8741–8747.
- Jones, R.M., Dold, P.L., Takács, I., Chapman, K., Wett, B., Murthy, S., Shaughnessy, M. (2007): *Simulation for operation and control of reject water treatment processes*. Proceedings of the Water Environment Federation, Vol. 2007, No. 14, S. 4357–4372.
- Kaelin, D., Manser, R., Rieger, L., Eugster, J., Rottermann, K., Siegrist, H. (2009): *Extension of ASM3 for two-step nitrification and denitrification and its calibration and validation with batch tests and pilot scale data*. Water Research, Vol. 43, No. 6, S. 1680–1692.
- Kallenrode, M. (2007): *Mathematik für Physiker*. Universität Osnabrück.
- Kampschreur, M.J., Picioreanu, C., Tan, N., Kleerebezem, R., Jetten, M.S., van Loosdrecht, M. C.M (2007): *Unraveling the Source of Nitric Oxide Emission During Nitrification*. Water Environment Research, Vol. 79, No. 13, S. 2499–2509.
- Kantartzi, S.G., Vaiopoulou, E., Kapagiannidis, A., Aivasidis, A. (2006): *Kinetic characterization of nitrifying pure cultures in chemostate*. Global NEST Journal, Vol. 8, No. 1, S. 43–51.
- Katipoglu-Yazan, T., Ubay Cokgor, E., Insel, G., Orhon, D. (2012): *Is ammonification the rate limiting step for nitrification kinetics?* Bioresource Technology, Vol. 114, S. 117–125.
- Kayombo, S., Mbvette, T.S., Katima, J.H., Ladegaard, N., Jørgensen, S.E. (2005): *Waste stabilization ponds and constructed wetlands design manual*. UNEP-IETC with the Danish International Development Agency (Danida).
- Klee, O. (1991): *Angewandte Hydrobiologie*. Georg Thieme Verlag. Stuttgart.
- Klotz, M.G., Stein, L.Y. (2011): *Genomics of Ammonia-oxidizing Bacteria and Insights into their evolution*. HNO, Vol. 1, No. 8, S. 57–94.
- Knowles, G., Downing, A.L., Barrett, M.J. (1965): *Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture, with the aid of an electronic computer*. Journal of General Microbiology, Vol. 38, No. 2, S. 263–278.
- Knowles, R. (1982): *Denitrification*. Microbiological reviews, Vol. 46, No. 1, p. 43.
- Krause, P., Boyle, D.P., Bäse, F. (2005): *Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment*. Advances in Geosciences, Vol. 5, No. 5, S. 89–97.
- Kuai, L., Verstraete, W. (1998): *Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 64, No. 11, S. 4500–4506.

- Kumar, V.J., Joseph, V., Vijai, R., Philip, R., Singh, I. S. B. (2011): *Nitrification in a packed bed bioreactor integrated into a marine recirculating maturation system under different substrate concentrations and flow rates*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol. 86, No. 6, S. 790–797.
- Kusnezow, S.I., Pochmann, A. (1959): *Die Rolle der Mikroorganismen im Stoffkreislauf der Seen*. Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin.
- Laanbroek, H.J., Bollmann, A. (2011): *Nitrification in inland waters*. In: Ward, B.B; Arp, D.J; Klotz, M.G. (Hrsg): *Nitrification*. Washington, DC, USA: American Society for Microbiology, S. 385–403.
- Legates, D.R., McCabe, G.J. (1999): *Evaluating the use of “goodness-of-fit” measures in hydrologic and hydroclimatic model validation*. Water resources research, Vol. 35, No. 1, S. 233–241.
- Mai, H. (2006): *Integrated Treatment of tapioca processing industrial wastewater based on environmental biotechnology*. Doktorarbeit, Wageningen University. Niederland.
- Makinia, J. (2010): *Mathematical modelling and computer simulation of activated sludge systems*. IWA publishing.
- Martin, J.L., Wool, T. (2002): *A Dynamic One-Dimensional Model of Hydrodynamics and Water Quality EPD-RIV1, Version 1.0, User’s Manual*. Georgia.
- McElroy, M.B., Elkins, J.W., Wofsy, S.C., Kolb, C.E., Duran, A.P., Kaplan, W.A. (1978): *Production and release of N₂O from the Potomac Estuary*. Limnol. Oceanogr, Vol. 23, No. 6, S. 1168–1182.
- Meon, G., Huyen-Le, T.T., Fettig, J., Nguyen, P. (2013): *Water pollution management in the vicinity of the Lower Mekong Basin: German-Vietnamese research projects “TAPIOCA” and “EWATEC-Coast”*. Ho Chi Minh City.
- MOHID (2006): *MOHID Water Quality Module Manual*.
- Moussa, M.S., Hooijmans, C.M., Lubberding, H.J., Gijzen, H.J., van Loosdrecht, M. (2005): *Modelling nitrification, heterotrophic growth and predation in activated sludge*. Water Research, Vol. 39, No. 20, S. 5080–5098.
- Müller, S. (2001): *ATV Gewässergütemodell: Beschreibung der Modellbausteine*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- Müller, V. (2013): *Bewertung der Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse des Tay Ninh Flusses in Vietnam*, Bachelorarbeit. Technische Universität Braunschweig.
- Munz, G., Lubello, C., Oleszkiewicz, J.A. (2011): *Factors affecting the growth rates of ammonium and nitrite oxidizing bacteria*. Chemosphere, Vol. 83, No. 5, S. 720–725.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R. (2009): *Soil and Water Assessment Tool (SWAT): Theoretical Documentation. Version 2009*. Texas.
- Nguyen, B.T., Pryor, T.L. (1997): *The relationship between global solar radiation and sunshine duration in Vietnam*. Renewable Energy, Vol. 11, No. 1, S. 47–60.
- Nguyen, H.N., Luong, T.T. (2012): *Situation of wastewater treatment of natural rubber latex processing in the Southeastern region, Vietnam*. Journal of Vietnamese Environment, Vol. 2, No. 2, S. 58–64.
- Pambrun, V., Paul, E., Spérandio, M. (2006): *Modeling the partial nitrification in sequencing batch reactor for biomass adapted to high ammonia concentrations*. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 95, No. 1, S. 120–131.
- Papen, H., Berg, R. von, Hinkel, I., Thoene, B., Rennenberg, H. (1989): *Heterotrophic nitrification by Alcaligenes faecalis: NO₂-, NO₃-, N₂O, and NO production in exponentially growing cultures*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 55, No. 8, S. 2068–2072.
- Park, R.A., Clough, S.J. (2012): *AQUATOX (release 3.1): Modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems: Volume 2: Technical documentation*.
- Park, S., Bae, W., Chung, J., Baek, S.C. (2007): *Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate*. Process Biochemistry, Vol. 42, No. 12, S. 1671–1676.
- Pauer, J., Auer, M.T. (2000): *Nitrification in the water column and sediment of a hypereutrophic lake and adjoining river system*. Water Research, Vol. 34, No. 4, S. 1247–1254.

- Pauer, J.J., Auer, M.T. (2009): *Formulation and testing of a novel river nitrification model*. Ecological Modelling, Vol. 220, No. 6, S. 857–866.
- Peng, Y., Zhu, G. (2006): *Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway*. Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 73, No. 1, S. 15–26.
- Prilop, K. (2011): *Bewertung und Modellierung der Gewässergüte für das Dau Tieng Reservoir und den Saigon Fluss in Vietnam*, Mastearbeit. Technische Universität Braunschweig.
- Prosser, J.I. (Ed.) (1990): *Autotrophic Nitrification in Bacteria*. In: Advances in Microbial Physiology, Vol. 30, Vol. 30.
- Quinlan, A.V. (1980): *The thermal sensitivity of nitrification as a function of the concentration of nitrogen substrate*. Water Research, Vol. 14, No. 10, S. 1501–1507.
- Quinlan, A.V. (1984): *Prediction of the optimum pH for ammonia-n oxidation by nitrosomonas Europaea in well-aerated natural and domestic-waste waters*. Water Research, Vol. 18, No. 5, S. 561–566.
- Reineke, W., Schlömann, M. (2007): *Umweltmikrobiologie*. Spektrum Heidelberg.
- Rheinheimer, G. (1991): *Mikrobiologie der Gewässer. 5 überarbeitete Auflage*. Gustav Fischer Verlag Jena.
- Rheinheimer, G., Hegemann, W., Raff, J., Sekoulov, I. (1988): *Stickstoffkreislauf im Wasser. Stickstoffumsetzung in natürlichen Gewässern, in der Abwasserreinigung und Wasserversorgung*. Oldenburg Verlag, München.
- Schimmelpfennig, S. (2013): *2D-Modellierung der Hydrodynamik und Gewässergüte eines Flusses in Vietnam mit dem Modell CE-QUAL-W2*, Masterarbeit, Technische Universität Braunschweig.
- Schmidt, I. (2004): *Ammonium and hydroxylamine uptake and accumulation in Nitrosomonas*. Microbiology, Vol. 150, No. 5, S. 1405–1412.
- Schmidt, I., Bock, E. (1997): *Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by Nitrosomonas eutropha*. Archives of Microbiology, Vol. 167, 2-3, S. 106–111.
- Schön, G.H., Engel, H. (1962): *Der einfluss des liches auf Nitrosomonas europaea Win*. Archives of Microbiology, Vol. 42, No. 4, S. 415–428.
- Schönborn, W. (2003): *Lehrbuch der Limnologie*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart.
- Schwoerbel, J., Brendelberger, H. (2005): *Einführung in die Limnologie, 9. Auflage*. Spektrum Elsevier. München.
- Sellner, B.R. (1997): *Ein kleiner Blick in die Welt der Bakterien. Teil 2: Biologische Stoffwechselvorgänge im Aquarium am Beispiel der Stickstoffoxidation (Nitrifikation)*. DATZ, No. 12.
- Senzia, M.A., Mayo, A.W., Mbvette, T., Katima, J., Jørgensen, S.E. (2002): *Modelling nitrogen transformation and removal in primary facultative ponds*. Ecological Modelling, Vol. 154, No. 3, S. 207–215.
- Shammas, N.K. (1986): *Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process*. Journal Water Pollution Control Federation, S. 52–59.
- Siegrist, H., Gujer, W. (1987): *Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm*. Water Research, Vol. 21, No. 12, S. 1481–1487.
- Sigg, L., Stumm, W. (1989): *Aquatische Chemie. Verlag der Fachvereine*. Zürich, Switzerland.
- Sin, G., Kaelin, D., Kampschreur, M.J., Takács, I., Wett, B., Gernaey, K.V., Rieger, L., Siegrist, H., van Loosdrecht, M. C. M. (2008): *Modelling nitrite in wastewater treatment systems: a discussion of different modelling concepts*. Water Science & Technology, Vol. 58, No. 6, p. 1155.
- Sin, G., Niville, K., Bachis, G., Jiang, T., Nopens, I., van Hulle, S., Vanrolleghem, P.A. (2007): *Nitrite effect on the phosphorus uptake activity of phosphate accumulating organisms (PAO) in pilot-scale SBR and MBR reactors*. Proceedings of the Water Environment Federation, Vol. 2007, No. 2, S. 17–38.
- Sin, G., Vanrolleghem, P.A. (2006): *Evolution of an ASM2d-like model structure due to operational changes of an SBR process*. Water Science & Technology, Vol. 53, No. 12, p. 237.
- Starkenburger, S., Spieck, E., Bottomley, P. (2011): *Metabolism and Genomics of Nitrite Oxidizing Bacteria: Emphasis on Studies of Pure Cultures and of Nitrobacter Species*. In: Ward, B.B.; Arp, D.J.; Klotz, M.G. (Hrsg): Nitrification. ASM Press, Washington DC, S. 267–294.

- Stehr, G., Böttcher, B., Dittberner, P., Rath, G., Koops, H.P. (1995): *The ammonia-oxidizing nitrifying population of the River Elbe estuary*. FEMS Microbiology Ecology, Vol. 17, No. 3, S. 177–186.
- Stein, L.Y. (2011): *Heterotrophic nitrification and nitrifier denitrification*. In: Ward, B.B.; Arp, D.J.; Klotz, M.G. (Hrsg.): Nitrification. ASM Press, Washington DC, S. 95–114.
- Stein, L.Y., Klotz, M.G. (2011): *Nitrifying and denitrifying pathways of methanotrophic bacteria*. Biochemical Society Transactions, Vol. 39, No. 6, S. 1826–1831.
- Strauss, E.A., Mitchell, N.L., Lamberti, G.A. (2002): *Factors regulating nitrification in aquatic sediments: effects of organic carbon, nitrogen availability, and pH*. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, Vol. 59, No. 3, S. 554–563.
- Suzuki, I., Dular, U., Kwok, S.C. (1974): *Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by Nitrosomonas europaea cells and extracts*. Journal of bacteriology, Vol. 120, No. 1, S. 556–558.
- Thornton, K.W., Lessem, A.S. (1978): *A temperature algorithm for modifying biological rates*. Transactions of the American fisheries society, Vol. 107, No. 2, S. 284–287.
- Tuffey, T.J., Hunter, J.V., Matulewich, V.A. (1974): *Zones of nitrification*. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, Vol. 10, No. 3, S. 555–564.
- Urakawa, H., Martens-Habben, W., Stahl, D.A. (2011): *Physiology and genomics of ammonia-oxidizing archaea*. In: Ward, B.B.; Arp, D.J.; Klotz, M.G. (Hrsg.): Nitrification. ASM Press, Washington DC, S. 117–156.
- van Hulle, S., Volcke, E. I. P., Teruel, J.L., Donckels, B., van Loosdrecht, M. CM, Vanrolleghem, P.A. (2007): *Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol. 82, No. 5, S. 471–480.
- Vanzella, A., Guerrero, M.A., Jones, R.D. (1989): *Effect of CO and light on ammonium and nitrite oxidation by chemolithotrophic bacteria*. Marine ecology progress series. Oldendorf, Vol. 57, No. 1, S. 69–76.
- Volcke, E. (2006): *Modelling, analysis and control of partial nitrification in a SHARON reactor*, Dissertation, Ghent University.
- Ward, B.B., Arp, D.J., Klotz, M.G. (2011): *Nitrification*. ASM Press.
- Wen, Y., Wei, C.H. (2013): *Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification bacterium isolated from anaerobic/anoxic/oxic treatment system*. African Journal of Biotechnology, Vol. 10, No. 36, S. 6985–6990.
- Wett, B., Rauch, W. (2003): *The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater*. Water Research, Vol. 37, No. 5, S. 1100–1110.
- Wetzel, R. (2001): *Limnology, Lake and River Ecosystems*: 3 Edition. Elsevier Academic Press. San Diego. USA.
- Wheaton, F.W., Hochheimer, J.N., Kaiser, G.E., Krones, M.J., Libey, G.S., Easter, C.C. (1994): *Nitrification filter principles*, In: Timmons M.B.; Losordo T.M. (Hrsg.): *Aquaculture Water Reuse Systems: Engineering Design and Management, 1994, 101-126*, S. 101–126.
- Wiesmann, U. (Ed.) (1994): *Biological nitrogen removal from wastewater*: in: Fiechter, A. (Hrsg.): *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, Vol. 51. Springer.
- Wild, H.E., Sawyer, C.N., McMahon, T.C. (1971): *Factors affecting nitrification kinetics*. Journal (Water Pollution Control Federation), S. 1845–1854.
- Wilhelm, S. (2008): *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*. Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg.
- Wood, P.M. (1986): *Nitrification as a bacterial energy source*. In: Prosser, J.I. (Hrsg.): Nitrification. Special Publications of the Society for General Microbiology, Volume 20, S. 39–62.
- Wool, T., Ambrose, R.B., Martin, J.L., Comer, E.A. (2002): *Water Quality Analysis Simulation Program WASP, Version 6, User's Manual*.
- Wrage, N., Velthof, G., van Beusichem, M., Oenema, O. (2001): *Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide*. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 33, 12-13, S. 1723–1732.

- Xie, Y., Biswas, N., Bewtra, J.K. (1999): *Nitrification and denitrification in water and soil environments*. International Journal of Environmental Studies, Vol. 56, No. 4, S. 451–474.
- Yanmin, Z. (2011): *Impacts of Temperature and Salinity on Nitrification Rate and Microbial Community in Laboratory Scale Sequencing Batch Reactors (SBRs)*, Master of Philosophy, The University of Hong Kong. Hong Kong.
- Zwietering, M.H., Koos, J.T. de, Hasenack, B.E., Witt, J.C. de, Van't Riet, K. (1991): *Modeling of bacterial growth as a function of temperature*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 57, No. 4, S. 1094–1101.

A. Anhang

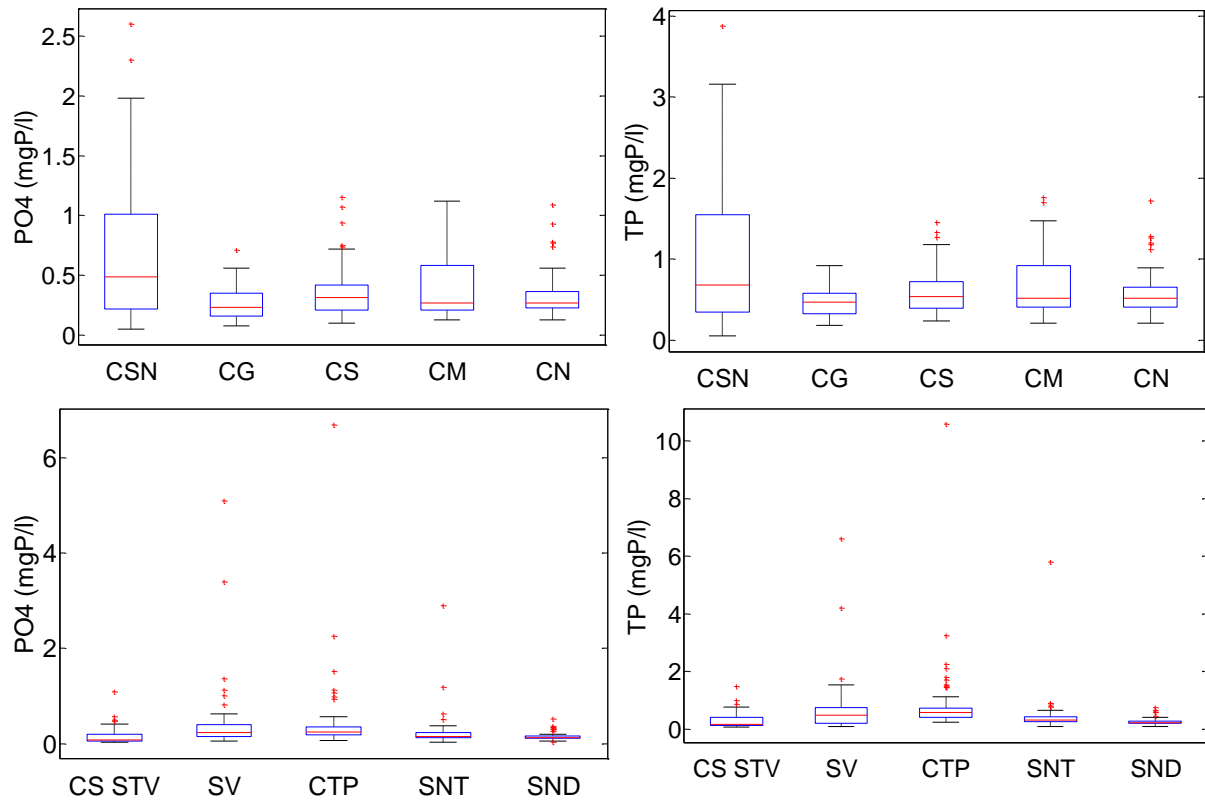


Abbildung A.1: gemessener Gesamtposphor und gelöster Phosphat am Tay Ninh Fluss Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010

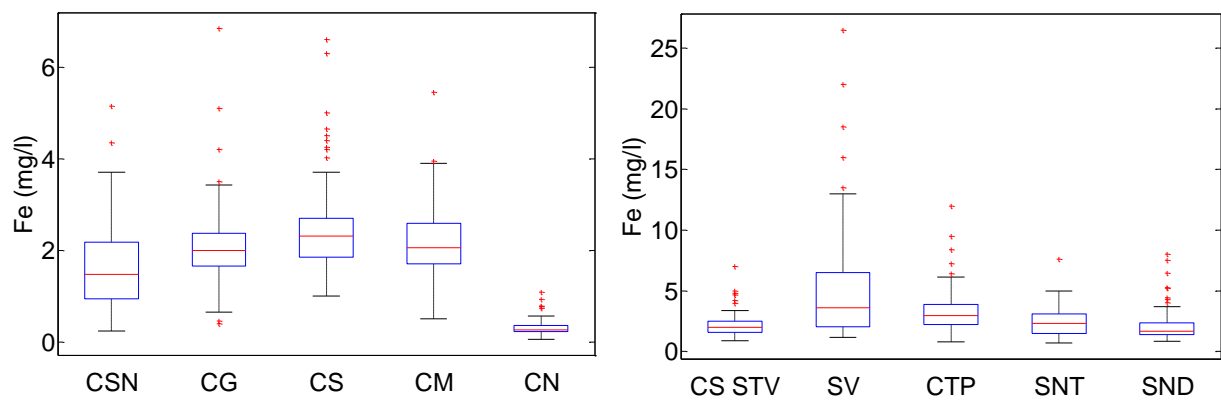


Abbildung A.2: gemessener Gesamteisengehalt am Tay Ninh Fluss Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010 und im Jahr 2013

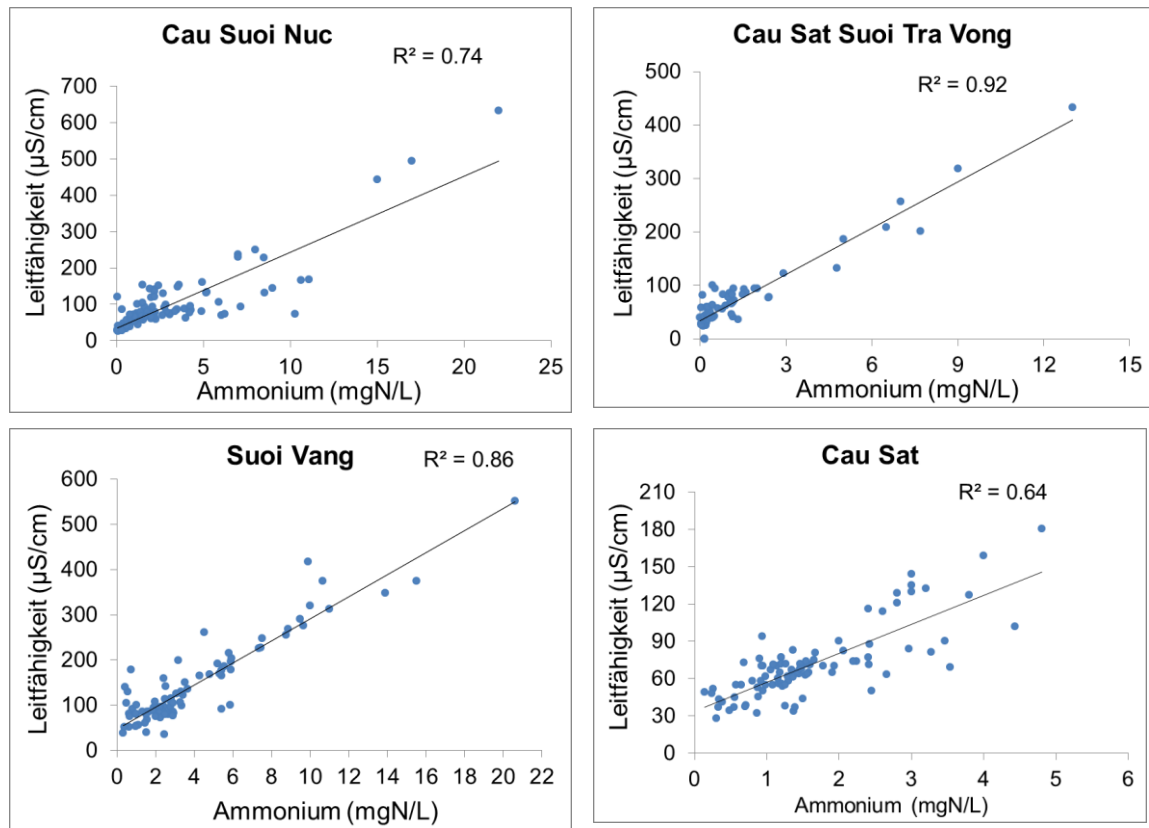


Abbildung A.3: Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und dem Ammoniumgehalt Messzeitraum: 15.09.2009 bis 31.10.2010 und vom 21.01.2013 bis zum 25.01.2013, vom 05.03.2013 bis zum 09.03.2013 und vom 04.07.2013 bis zum 22.07.2013

Tabelle A.1: Ergebnisse der Bodenuntersuchung im Tay Ninh Einzugsgebiet, die Stellen sind in der Abbildung 4.11 zu sehen

	Landnutzung	Tiefe	pH	Ton	Schluff	Sand	TOC	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	Mn
		(cm)		(mm)	(mm)	(mm)											
					< 0.002	0.002 - 0.05	0.05 - 2	%	meq/100g			mg/kg					
Lo 1	Reis	0 - 20	5,0	42,9	22,6	34,6	1,3	1,1	8,4	0,3	61545,4	12045,2	236,5	2242,1	889,8	618,4	89,4
Lo 2	Kautschuk	0 - 15	5,4	24,6	45,5	29,9	11,5	0,5	13,0	0,7	62073,2	21904,1	169,4	1063,6	687,5	304,6	566,2
Lo 3	Apfel	0 - 10	5,8	5,7	3,6	90,7	5,8	0,3	7,6	4,7	11006,7	2023,9	65,1	126,1	393,9	52,4	46,0
Lo 4	Kautschuk	0 - 25	4,9	39,3	27,0	33,7	2,5	1,0	4,7	0,6	61111,7	23123,1	126,3	897,6	246,8	213,8	102,5
Lo 5	Reis	0 - 20	4,9	25,9	39,0	35,2	3,6	0,4	9,9	2,2	31556,8	10059,0	157,2	1495,9	367,4	270,3	104,6
Lo 6	Apfel	0 - 15	5,9	5,2	8,2	86,6	3,3	0,5	5,6	7,3	8666,5	6777,3	65,8	352,0	202,4	76,1	310,5
Lo 7	Berg	0 - 20	6,6	9,9	31,6	58,6	6,7	0,0	12,3	2,7	44038,0	43898,1	408,8	2408,8	6230,9	1899,1	1930,0
Lo 8	Kautschuk	0 - 15	5,4	8,8	22,8	68,4	6,0	0,2	5,8	0,8	15920,4	2858,3	82,1	366,3	294,3	91,8	30,4

Berechnung der relativen Anteile von Ammonium/Ammoniak und salpetriger Säure/Nitrit in Abhängigkeit von pH-Wert und Wassertemperatur

Die Berechnung der relativen Anteile von Ammonium/Ammoniak und salpetriger Säure/Nitrit kann mit Hilfe der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziationsreaktion vorgenommen werden. Die Gleichgewichtskonstante ist wiederum abhängig von der Wassertemperatur (Abbildung A.4).

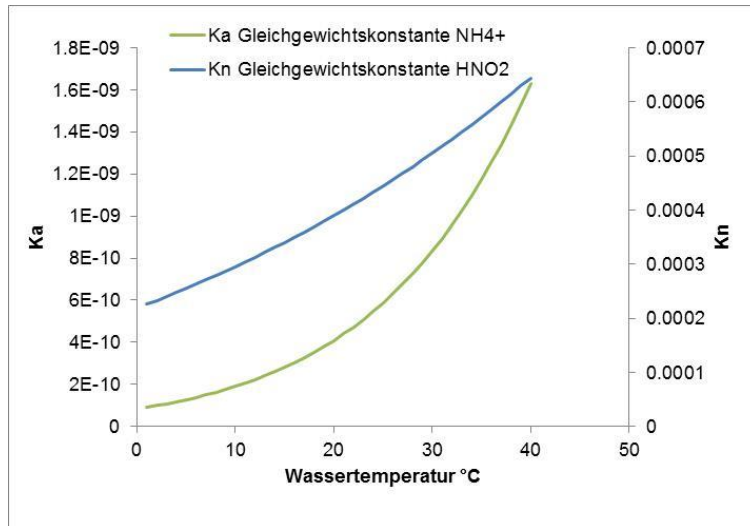


Abbildung A.4: Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von Ammonium und salpetriger Säure

Für das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak gilt:



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Mithilfe des K_a -Wertes und der gesamten gemessenen Ammonium-Stickstoff-Konzentration kann der Ammoniak-Anteil berechnet werden (Pambrun *et al.*, 2006; Anthonisen *et al.*, 1976; Hagopian und Riley, 1998; Hobiger, 1996; Boyd, 1998; Sin *et al.*, 2007):

$$K_a = \frac{1}{\frac{6334}{e^{(273+T)}}}$$

$$\text{NH}_3 - \text{N} = \frac{\text{TAN} \times 10^{\text{pH}}}{\frac{1}{K_a} + 10^{\text{pH}}}$$

K_a : Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von Ammonium

-

TAN = $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$: gesamte gemessene Ammonium-Stickstoff-Konzentration

T: Wassertemperatur

(°C)

Für das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure und Nitrit-Ionen gilt:



Die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von salpetriger Säure $\text{HNO}_2\text{-N}$ wird nach Pambrun *et al.* (2006), Hagopian und Riley (1998), van Hulle *et al.* (2007) und Anthonisen *et al.* (1976) wie folgt berechnet:

$$K_n = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$K_n = \exp \left[\frac{-2300}{(273 + T)} \right]$$

Mithilfe des K_n -Wertes und der gesamten gemessenen Nitrit-Stickstoff-Konzentration kann der Anteil an salpetrige Säure berechnet werden:

$$\text{HNO}_2 - \text{N} = \frac{\text{TNO}_2^- - \text{N}}{K_n \cdot 10^{\text{pH}}}$$

K_n :	Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von HNO_2	-
$\text{TNO}_2^- - \text{N}$	$= \text{NO}_2^- - \text{N} + \text{HNO}_2 - \text{N}$: gesamte gemessene Nitrit-Stickstoff-Konzentration	
T:	Wassertemperatur	(°C)